



Physique statistique des fluides coulombiens classiques et quantiques au voisinage d'une paroi

Jean-Noël Aqua

► To cite this version:

Jean-Noël Aqua. Physique statistique des fluides coulombiens classiques et quantiques au voisinage d'une paroi. Physique mathématique [math-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. NNT: . tel-00012105

HAL Id: tel-00012105

<https://theses.hal.science/tel-00012105>

Submitted on 10 Apr 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : xxx

Université Paris-sud, U.F.R. scientifique d'Orsay

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur en sciences
de l'Université Paris XI Orsay
spécialité Physique théorique

par Jean-Noël AQUA

Physique statistique des fluides coulombiens classiques et quantiques au voisinage d'une paroi

Présentée et soutenue publiquement le 20 décembre 2000

Après avis de : M. Phillipe-André MARTIN
M. Pierre TURQ

Devant la commission d'examen formée de : M. Angel ALASTUEY
M. Édouard BRÉZIN
Mme Françoise CORNU, Directrice de thèse
M. Claude DEUTSCH
M. Phillipe-André MARTIN
M. Pierre TURQ

Thèse préparée à l'École normale supérieure de Lyon
au sein du Laboratoire de Physique
puis à l'Université Paris XI
au sein du Laboratoire de Physique théorique
Bâtiment 210, Université Paris XI - 91405 Orsay - FRANCE

à ma famille.

Remerciements

Cette thèse a été préparée au sein du laboratoire de physique de l'École normale supérieure de Lyon puis au laboratoire de physique théorique de l'Université Paris-sud, sous la direction de Françoise Cornu. Je voudrais tout d'abord remercier Françoise Cornu qui m'a encadré pendant cette thèse et avec qui j'ai eu la chance de faire mes premiers pas dans le monde de la recherche scientifique. Sa rigueur, son perfectionnisme, son intégrité scientifique et sa franchise resteront pour moi autant d'exemple à suivre pour la suite de ma carrière scientifique.

Je tiens à remercier Bernard Jancovici et Angel Alastuey pour leur disponibilité et la fertilité des discussions que nous avons pu avoir.

Je suis très reconnaissant envers Phillipe-André Martin et Pierre Turq pour leur relecture détaillée de ce manuscrit ainsi qu'envers Angel Alastuey, Édouard Brézin et Claude Deutsch pour l'intérêt qu'ils ont marqué à ce travail.

Je remercie également tous les enseignants et/ou chercheurs qui, par leur sympathie et leur compétence ont contribué au bon déroulement de mes années de thèse, ainsi que tout le personnel administratif et technique à qui j'ai eu affaire et qui a très souvent su répondre rapidement et efficacement à toutes les difficultés que j'ai pu leur soumettre. Je tiens à remercier à ce niveau aussi Georges-André Silber pour avoir facilité l'aspect informatique de la rédaction de ce manuscrit, et bien au-delà pour être un ami aussi proche.

Je voudrais saluer tous ceux qui partagent mon aspiration vers un monde libre et solidaire et qui, dans le monde de l'enseignement supérieur et de la recherche comme en dehors, m'ont aidé pendant ces années de thèse à avoir confiance dans cette direction.

Merci enfin à tous ceux que j'aime. Je voudrais que mes amis sachent que leur amitié est un bien précieux pour moi. Je voudrais remercier ma famille pour m'avoir aidé et soutenu tout au long de ma thèse, et mes parents pour m'avoir aidé à m'épanouir et pour être comme ils sont, des personnes adorables.

Table des matières

A	Présentation	1
I	Introduction	3
II	Généralités	9
II.1	Définitions et notations	9
II.2	Cohérence du modèle de plasma coulombien	12
II.3	Diverses relations globales et leurs conséquences physiques	13
II.3.1	Théorème de contact	13
II.3.2	Conditions d'électroneutralité pour un fluide coulombien	15
II.3.3	Effet d'écran et règles de somme	17
II.4	Décroissance des corrélations à grande distance	19
II.4.1	Systèmes homogènes	19
II.4.2	Systèmes classiques au voisinage d'une paroi : conséquences des règles de somme	20
B	Fluides coulombiens classiques au voisinage d'une paroi	23
III	Mise en perspective	25
III.1	Résultats déjà connus	25
III.1.1	Approche phénoménologique	25
III.1.2	Plasma symétrique à deux composantes au contact d'une paroi simple	26
III.1.3	Plasma à une composante et paroi caractérisée par $\epsilon_w \leq 1$	28
III.2	Méthode de résolution	29
III.2.1	Principes	29
III.2.2	Problèmes et solutions	30
III.3	Résultats nouveaux	32
III.3.1	Cas d'une paroi simple ou diélectrique	32
III.3.2	Cas de deux parois conductrices	35
IV	<i>Density profile in a classical Coulomb fluid near a dielectric wall</i>	37
IV.1	<i>Introduction</i>	37
IV.2	<i>Model</i>	41
IV.2.1	<i>Potential energy</i>	41
IV.2.2	<i>Fugacity expansions</i>	42
IV.2.3	<i>Representation of the density profile in terms of Mayer diagrams</i>	43
IV.3	<i>Exact topological resummations valid for any density</i>	44

IV.3.1	<i>Step 1 : Screening of the self-energy induced by the wall</i>	44
IV.3.2	<i>Step 2 : Screening of pair interactions</i>	45
IV.4	<i>Screened potentials</i>	46
IV.4.1	<i>Partial derivative equations</i>	46
IV.4.2	<i>Scaling property</i>	49
IV.4.3	<i>General solutions</i>	50
IV.4.4	<i>Exact solutions for ϕ_1 in two special cases</i>	51
IV.4.5	<i>General equivalent integral equations</i>	53
IV.4.6	<i>Structure of the ε-expansions of screened potentials</i>	53
IV.5	<i>Scaling analysis in the weak-coupling limit</i>	56
IV.5.1	<i>Screened fugacities</i>	56
IV.5.2	<i>Diagrams contributing at leading orders in ε</i>	58
IV.5.3	<i>ε-expansion of the contribution from the F^{cc} diagram</i>	59
IV.5.4	<i>Structure of the ε-expansion for the density profile</i>	61
IV.6	<i>Interpretation of results</i>	62
IV.6.1	<i>Equivalent mean-field theory</i>	62
IV.6.2	<i>Generic global properties</i>	64
IV.6.3	<i>Generic properties of the profile density</i>	67
IV.6.4	<i>Case of a plain hard wall ($\epsilon_w = 1$)</i>	69
IV.6.5	<i>Dielectric wall</i>	71
IV.7	<i>Comments</i>	75
IV.7.1	<i>Limiting case of the OCP</i>	75
IV.7.2	<i>Comparison with previous results</i>	75
IV.8	<i>Appendix A</i>	76
IV.9	<i>Appendix B</i>	77
IV.9.1	<i>Bounds for the H_{U_j}'s</i>	77
IV.9.2	<i>ε-expansions of bounds for the H_{U_j}'s</i>	79
IV.9.3	<i>Exact solution at first order in ε</i>	81
V	Réponse d'un fluide coulombien au potentiel d'une paroi conductrice	83
V.1	<i>Modèle</i>	84
V.1.1	<i>Énergie potentielle</i>	84
V.1.2	<i>Ensemble grand-canonique</i>	86
V.2	<i>Méthode de résolution</i>	87
V.3	<i>Premières corrections au profil de densité</i>	88
V.3.1	<i>Fugacités ressommées $\bar{z}_\alpha^{[2]}$</i>	89
V.3.2	<i>Correction due au potentiel électrostatique</i>	89
V.3.3	<i>Expressions finales</i>	90
V.4	<i>Analyse des résultats</i>	91
V.4.1	<i>Densités au sein du fluide</i>	91
V.4.2	<i>Effet d'écran sur le potentiel électrostatique</i>	92
V.4.3	<i>Allure des profils de densité</i>	94
V.4.4	<i>Densités de charge</i>	95
V.4.5	<i>Système global</i>	97
V.5	<i>Existence de la limite thermodynamique</i>	99
V.5.1	<i>Modèle et méthode de résolution</i>	99
V.5.2	<i>Résultats</i>	100

V.5.3	Analyse	101
C	Fluides coulombiens quantiques au voisinage d'une paroi	103
VI	Mise en perspective, bis.	105
VI.1	Problématique	105
VI.2	Méthode de résolution	106
VI.3	Résultats nouveaux	108
VI.3.1	Profils de densité	108
VI.3.2	Corrélations	109
VII	Équivalence avec un système de boucles	113
VII.1	Ensemble grand-canonique quantique	113
VII.2	Représentation de Feynman-Kac	114
VII.2.1	Pour une particule	114
VII.2.2	Pour deux particules	117
VII.3	Système de boucles	117
VII.3.1	Équivalence	117
VII.3.2	Densités et corrélations de boucles. Correspondance	119
VII.3.3	Décomposition multipolaire	120
VIII	Profils de densité quantiques au voisinage paroi simple	121
VIII.1	Ressommations des divergences dans l'espace des boucles	121
VIII.1.1	Représentation diagrammatique	121
VIII.1.2	Ressommation des anneaux	122
VIII.1.3	Ressommation des chaînes	124
VIII.2	Limites de faible couplage et de faible dégénérescence	127
VIII.2.1	Ressommation des anneaux	127
VIII.2.2	Ressommation des chaînes	129
VIII.3	Expression des profils de densité	130
VIII.3.1	Ordres de grandeur des différents diagrammes	130
VIII.3.2	Densité de boucles	132
VIII.3.3	Densité de particules	133
VIII.4	Analyse	134
VIII.4.1	Propriétés globales	134
VIII.4.2	Allure des profils de densité	135
VIII.5	Théorème de contact	137
VIII.5.1	Énoncé du théorème	137
VIII.5.2	Vérification	139
IX	<i>Classical and Quantum Algebraic Screening in a Coulomb Plasma near a Wall : A Solvable Model</i>	141
IX.1	<i>Introduction</i>	141
IX.1.1	<i>The issue at stake</i>	141
IX.1.2	<i>Results</i>	143
IX.2	<i>The general model</i>	145
IX.2.1	<i>Definitions</i>	145

	IX.2.2	<i>Formal resolution</i>	148
	IX.2.3	<i>Origin of algebraic screening at large distances</i>	150
IX.3		<i>Weak coupling limit</i>	152
	IX.3.1	<i>Electrostatic energies in the Debye self-consistent approximation</i>	152
	IX.3.2	<i>Algebraic electrostatic tails</i>	156
IX.4		<i>Weakly delocalized quantum charges in the weak coupling limit</i>	157
	IX.4.1	<i>More explicit path-integral measure</i>	157
	IX.4.2	<i>More restricted regime</i>	159
	IX.4.3	<i>Comparison of the tails from various origins</i>	160
IX.5		<i>Towards the description of the quantum system</i>	161
IX.6		<i>Conclusion</i>	164
IX.7		<i>Appendix A</i>	165
IX.8		<i>Appendix B</i>	167
IX.9		ERRATUM	168
X		<i>Quantum coulomb screening in the vicinity of a wall</i>	169
	X.1	<i>Definitions</i>	169
	X.2	<i>Known results about classical plasmas</i>	170
		X.2.1 <i>Profile density</i>	170
		X.2.2 <i>Classical correlations</i>	170
	X.3	<i>Quantum properties</i>	171
		X.3.1 <i>Profile</i>	171
		X.3.2 <i>Correlations</i>	171
	X.4	<i>Formalism</i>	172
	X.5	<i>Tails of quantum correlations</i>	173
		X.5.1 <i>General results</i>	173
		X.5.2 <i>Exact analytical results in a special regime</i>	173
XI		Corrélations au voisinage d'une paroi simple	175
	XI.1	Expression générale des fonctions de corrélation	175
		XI.1.1 Représentation diagrammatique	175
		XI.1.2 Ressommation des chaînes	176
	XI.2	Limites de faible couplage et faible dégénérescence	177
	XI.3	Comportement asymptotique des corrélations	179
		XI.3.1 Contributions au premier ordre	179
		XI.3.2 Expression de la queue algébrique des corrélations	180
	XI.4	Analyse	182
		XI.4.1 Comportement algébrique	182
		XI.4.2 Changement de signe des interactions effectives classiques	183
D		En guise de fin	187
XII		Ouvertures	189
XIII		Publications personnelles et bibliographie	191

Table des figures

II.1	Géométrie considérée	10
II.2	Volume du système sur lequel on fait un bilan de forces	14
III.1	Profil de densité pour un plasma symétrique, faiblement couplé à deux composantes au contact d'une paroi simple	27
III.2	Profil de densité pour un plasma à une composante au contact d'une paroi répulsive	28
III.3	Structure de la densité de charge	35
IV.1	Step-1 for resummations	47
IV.2	Example for rule \mathcal{R} after step-1 resummations	47
IV.3	Step-2 for resummations	47
IV.4	Diagram \mathbb{P} corresponding to $G_A^{*[1]}$	48
IV.5	Example for rule \mathcal{R}_1	48
IV.6	Profile of the electrostatic potential $\Phi(x)$	65
IV.7	a	68
IV.7	b	68
IV.7	Contribution from the complete screened self-energy $e_\alpha^2 V_{\text{self}}$ to the profile density	68
IV.8	a	72
IV.8	b	72
IV.8	Density profiles in a two-component plasma near a plain hard wall	72
IV.9	a	73
IV.9	b	73
IV.9	Density profiles in an asymmetric two-component plasma	73
IV.10	Double layer of the charge density profile	73
IV.11	a	74
IV.11	b	74
IV.11	c	74
IV.11	Charge density profiles	74
V.1	Système étudié	84
V.2	Variations du potentiel électrostatique	98
V.3	Charges portées par les conducteurs en fonction du potentiel extérieur . .	99
V.4	Allure des profils de densité d'après le modèle soluble	101
VIII.1	Somme I_r de tous les anneaux	123
VIII.2	Potentiel ressommé ϕ_1	123

VIII.3	Exemples de chaînes de point de Coulomb	124
VIII.4	Illustration de la règle d'exclusion \mathcal{R}'	126
VIII.5	Potentiel créé par le mur	138
IX.1	Profile of the global coefficient of the $1/y^3$ tail of the correlation between two quantum particles	161
IX.2	Absolute values of various terms in the \hbar -expansion of f^*	162
IX.3	Universal coefficient $A^*(\tilde{x}, \tilde{x})$ in the purely quantum $1/y^3$ tail	162
XI.1	Potentiel ressommé ϕ	176

Première partie

Présentation

Chapitre I

Introduction

Quand on étudie la matière à l'échelle macroscopique, la matière que l'on rencontre dans la vie quotidienne en étant un exemple, on est amené à considérer un grand nombre de particules microscopiques, électrons, protons, atomes, molécules etc, interagissant entre elles essentiellement de manière électromagnétique. En effet à ces échelles d'énergies, les interactions forte et faible assurent simplement la cohésion des briques élémentaires de ces systèmes et l'interaction gravitationnelle peut souvent être considérée comme négligeable. La motivation du physicien qui utilise les outils de la physique statistique est d'arriver à dégager des propriétés macroscopiques ou mésoscopiques, notamment mesurables expérimentalement, à partir de la description des détails microscopiques de la matière.

Une des branches de ce vaste domaine s'intéresse plus particulièrement aux fluides coulombiens à l'équilibre, c'est-à-dire à des ensembles de particules chargées en interaction coulombienne. C'est le cas par exemple des ions en solution aqueuse, des charges dans les conducteurs, des plasmas ou encore dans une certaine mesure de milieux astrophysiques comme certaines étoiles. Si beaucoup d'approches différentes et de techniques variées ont été utilisées pour l'étude de ces systèmes, une propriété propre à l'interaction coulombienne unifie ces travaux : l'effet d'écran. Macroscopiquement, il assure qu'à l'équilibre le champ électrique est nul dans le volume d'un système conducteur, hormis au voisinage immédiat de ses frontières. Microscopiquement, il se traduit par le fait qu'un fluide de particules chargées compense toute inhomogénéité de charge sur quelques longueurs microscopiques, les longueurs d'écran. Ainsi, une particule de charge donnée attire en son voisinage des particules de charges de signe opposé. Nous verrons que l'effet d'écran est un ingrédient déterminant qui permet d'assurer la stabilité des systèmes coulombiens (cf. [LL72]). Outre par ses conséquences en électrostatique macroscopique, cet effet peut être testé explicitement sur des modèles de mécanique statistique solubles¹ dont une grande variété existe à deux dimensions. Il est à l'origine de règles universelles que les corrélations d'un système coulombien doivent vérifier globalement, les règles de somme. Enfin, l'effet d'écran permet d'assurer la convergence de certains développements que l'on sait faire exactement pour les systèmes en interaction coulombienne. Modèles solubles, règles globales et développements en fonction d'un petit paramètre sont trois façons d'aborder la physique des systèmes coulombiens quand on recherche des propriétés analytiques exactes et nous présenterons des résultats nouveaux concernant ces trois approches, la dernière étant véritablement au cœur du travail exposé dans ce manuscrit.

¹i.e. des modèles pour lesquels on sait calculer exactement l'énergie libre dans un ensemble statistique et/ou certaines fonctions de corrélation

L'objet de cette thèse est d'obtenir des propriétés statistiques d'équilibre d'un fluide coulombien classique ou quantique *au voisinage d'une paroi* ayant une éventuelle réponse électrostatique. On peut ainsi décrire le fluide de charges d'un semi-conducteur au voisinage d'une jonction, les ions d'un électrolyte près d'une électrode ou dans des membranes plongeées en solution etc. Beaucoup d'informations exactes sont déjà connues pour des systèmes homogènes (i.e. loin de toute frontière) tant pour des particules classiques que quantiques. Par exemple, dans le cas classique, les interactions coulombiennes présentent la propriété remarquable suivante (cf. [BF80]) : les corrélations de deux particules décroissent exponentiellement vite aux distances grandes devant la longueur d'écran de Debye, que nous noterons ξ_D dans toute la suite. Autrement dit, les fluctuations classiques des interactions multipolaires n'induisent pas d'interactions effectives en loi de puissance à grande distance. Par contre, il a été démontré au cours des années 80-90 que les corrélations de particules quantiques ne décroissent qu'algébriquement dans un système homogène² (cf. [Cor96b]). Cette décroissance est en $1/r^6$ où r est la distance entre deux particules. Dans la démonstration de cette loi de puissance, l'invariance par rotation de la géométrie du système intervient de manière cruciale : les fluctuations de position sont en moyenne nulle et en vertu de la symétrie sphérique et de l'harmonicité des interactions coulombiennes, les interactions multipolaires qui subsistent après moyenne statistique décroissent en $1/r^6$. *Comment s'expriment les corrélations pour des particules quantiques quand la symétrie est brisée au voisinage d'une paroi* est la question initiale qui a motivé cette thèse.

Notons que pour des systèmes classiques, il était déjà connu qu'au voisinage d'une paroi, un mur dur détruit l'invariance par rotation du nuage de polarisation dont une particule chargée s'entoure. Si la paroi est diélectrique, elle se polarise sans acquérir de charge nette et l'ensemble formé par une charge et son nuage de polarisation porte un dipôle moyen non nul : l'interaction effective entre particules est du type dipôle-dipôle et les corrélations décroissent en $1/y^3$ (où y désigne la distance entre deux particules parallèlement à la paroi). Si la paroi est conductrice, le comportement est différent (cf. la section II.4) : les charges qui sont créées par influence sur un conducteur porté à un potentiel fixe sont telles que les corrélations entre les particules du fluide coulombien décroissent à nouveau exponentiellement. Dans les deux cas cependant, les interactions sont écrantées exponentiellement perpendiculairement à la paroi.

Pour répondre à la question sur les corrélations quantiques, un des éléments clefs est l'expression des densités : en effet dans un système en interaction, la densité de particules ne peut pas rester constante quand on considère le voisinage d'une paroi (cf. la section II.3.1). *Quel est le profil des densités de particules au voisinage d'une paroi* est la deuxième question à laquelle nous allons essayer de répondre. Initiées dans le cas quantique, les méthodes que nous avons mises au point nous ont aussi permis d'obtenir des résultats concernant les systèmes classiques pour lesquels peu d'expressions analytiques exactes existaient pour des systèmes tridimensionnels comprenant plusieurs espèces différentes, lorsqu'on considère les éventuelles propriétés électrostatiques d'une paroi.

C'est en tentant de répondre à ces deux questions que nous allons examiner les propriétés physiques des systèmes coulombiens au niveau de leurs frontières et le problème qui est lié, de leur comportement en présence d'une interaction électrostatique extérieure.

Dans la partie B nous étudions les profils de densité de particules classiques, au voisinage

²dans une limite de faible couplage et de faible dégénérescence, cette décroissance algébrique n'est sensible qu'à des distances entre particules de l'ordre de plusieurs dizaines de longueurs d'écran

d'une paroi pouvant avoir des propriétés électrostatiques du type diélectrique ou conducteur. La paroi étant supposée plane, elle pourra présenter une réponse équivalente à des charges images symétriques des charges du fluide coulombien. Dans le formalisme grand-canonique, les développements en fugacité des densités ont une représentation diagrammatique en termes de graphes de Mayer. Cependant l'interaction coulombienne est à longue portée et les graphes produits sont divergents séparément dans la limite de volume infini. Nous avons mis au point une double resommation qui permet d'exhiber qu'un système coulombien présente un effet d'écran aussi bien sur l'interaction d'une particule avec son image que sur l'interaction entre les particules et ceci, sur l'échelle de la longueur d'écran de Debye. Cette resommation permet de manipuler des expressions bien définies à la limite thermodynamique, grâce à la prise en compte systématique de l'effet d'écran entre les charges et des cœurs durs entre particules (qui régularise le potentiel coulombien à courte distance). Dans la limite d'un système coulombien faiblement couplé, cette représentation permet d'obtenir explicitement les profils de densités. Cette technique est délicate à mettre en œuvre au niveau de l'incorporation des énergies d'interaction des particules avec leurs images : même si elles sont exponentiellement écrantées loin du mur, elles divergent au contact de la paroi sur l'échelle caractéristique de la distance moyenne d'approche thermique Λ_i . Nous avons construit une méthode de résolution d'équations du type Schrödinger stationnaire à une dimension dans un potentiel dont les variations sont différentes sur deux échelles (Λ_i et ξ_D). Cette méthode nous permet de prendre en compte exactement le comportement divergent à l'origine, de l'interaction d'une particule avec son image, dans la limite $\Lambda_i \ll \xi_D$. Nous avons pu ainsi obtenir les expressions explicites des densités pour des parois avec ou sans propriétés diélectriques ainsi que les parois conductrices, dans un régime de faible couplage.

Quand la paroi n'est pas conductrice (cf. le chapitre IV), nous exhibons la structure non triviale des doubles couches. Se superposent en effet trois phénomènes : la répulsion géométrique d'un mur (due à la déformation des nuages de polarisation globalement stabilisateurs), l'attraction ou la répulsion avec les images et l'interaction avec le champ électrostatique créé par le profil de densité de charge qui apparaît quand le système est dissymétrique dans sa composition³.

Quand la paroi est conductrice (cf. le chapitre V) et soumise à une différence de potentiel par rapport à une paroi de référence, nous analyserons la structure du potentiel électrostatique et calculerons la charge présente sur les parois. Certains phénomènes non intuitifs apparaissent du fait de la dissymétrie dans la composition d'un plasma : même soumise à une différence de potentiel nulle, la paroi peut porter une charge non nulle; autre phénomène lié, suivant la composition du plasma, une plaque conductrice portée à un potentiel par exemple positif peut attirer globalement en son voisinage un excès de charges positives. Enfin, pour étudier l'effet d'écran qu'un système coulombien fabrique face à une répartition de charge extérieure donnée, un modèle soluble à deux dimensions nous aidera à caractériser à quelle condition les propriétés de l'électrostatique macroscopique sont vérifiées.

Dans la partie C, nous étudions les systèmes quantiques. Après avoir présenté plus en détail au chapitre VI les méthodes et les résultats concernant les profils de densité et les fonctions de corrélation, le chapitre VII introduira brièvement la représentation du facteur de Boltzmann quantique par une intégrale de chemin, représentation qui est à la base des travaux présentés dans la suite. Dans le langage de l'intégrale de chemin, chaque particule est alors remplacée par un filament de forme aléatoire et on définit une boucle comme la

³pour la définition de ce terme on pourra se reporter à la section II.1

réunion des chemins reliant des particules échangées dans un même cycle de permutation. Cette description permet de mettre en correspondance un système de particules quantiques et un système de boucles classiques interagissant via une interaction coulombienne modifiée, à temps égaux, en incorporant aussi les statistiques quantiques.

Le chapitre VIII est consacré aux profils de densité. En reprenant la construction faite dans le cas classique, nous avons obtenu une représentation diagrammatique ressommée introduisant l'effet d'écran sur les interactions entre les particules et leurs images ainsi qu'entre les particules du système. Nous constatons que les systèmes quantiques écrantent l'interaction d'une particule avec son image moins efficacement que leurs homologues classiques : cet effet est à l'origine d'un comportement algébrique, en $1/x^3$ (où x désigne la distance à la paroi), de l'approche des densités vers leurs valeurs en volume. Les techniques utilisées pour les systèmes classiques dans la limite de faible couplage ont leur généralisation au cas quantique et nous avons mené les calculs explicites dans le cas où il n'y a pas à considérer d'image sur la paroi, pour des plasmas faiblement dégénérés et faiblement couplés. Les effets quantiques se manifestent au contact de la paroi tout d'abord par l'annulation des fonctions d'onde, et donc des densités, sur l'échelle de la longueur d'onde thermique de de Broglie, mais nous montrons qu'ils se manifestent aussi beaucoup plus profondément à l'intérieur du fluide, sur l'échelle d'écran classique ξ_D , via le champ électrostatique créé par les particules au voisinage immédiat de la paroi. Nous prédisons ainsi une structure complexe en un nombre qui peut être élevé, de différentes couches de charge ayant des signes opposés au voisinage de la paroi. En parallèle, une généralisation du théorème de contact classique (reliant la pression aux propriétés du système sur la paroi, via un bilan des interactions) a été obtenue et vérifiée sur les expressions des densités.

Les derniers chapitres sont consacrés exclusivement à l'étude des corrélations le long d'une paroi. Au chapitre IX, nous présentons un modèle soluble considérant deux particules quantiques plongées dans un fluide classique (ce modèle ayant déjà donné les bons comportements qualitatifs des corrélations dans d'autres travaux). Pour simplifier la discussion des différents effets, nous considérons des distances à la paroi et des régimes de couplage où les interactions des particules avec leurs images peuvent être négligées, pour n'étudier que l'influence géométrique d'une paroi. D'après ce modèle, les corrélations de particules décroissent algébriquement, en $1/y^3$, le long d'une paroi avec ou sans réponse électrostatique et ceci même pour une paroi conductrice (à l'opposé du cas classique) : dans ce cas, les fluctuations quantiques de position d'une particule sont à l'origine d'une interaction effective de type dipôle-dipôle. Dans certains régimes physiques, nous calculons les coefficients en facteur devant ces "queues" algébriques. Néanmoins, par définition, ce modèle n'incorpore pas l'effet de l'annulation sur la paroi de la densité du système coulombien quantique.

Au chapitre X seront présentés les résultats pour des systèmes où toutes les particules sont quantiques, en ce qui concerne le comportement algébrique des corrélations le long d'une paroi sans réponse électrostatique. Pour cette étude, nous utilisons un formalisme similaire à celui utilisé pour obtenir les profils de densité, basé sur l'intégrale de chemin et une représentation diagrammatique ressommée des développements en densité des corrélations. Les résultats explicites concernent les systèmes faiblement dégénérés et faiblement couplés et ne font intervenir que les deux échelles de longueur que sont la longueur d'écran de Debye et la longueur d'onde thermique de de Broglie. Nous obtenons ainsi une décroissance algébrique en $1/y^3$, des fonctions de corrélations au voisinage d'une paroi sans réponse électrostatique et nous calculons sa forme explicite. À l'ordre le plus bas, ce comportement est donné par une contribution classique dont l'origine est l'existence des dipôles formés par chaque charge

et son nuage de polarisation, déformé par la paroi. Nous déterminons deux corrections quantiques à la contribution classique. La première décrit l'interaction entre le dipôle classique associé à une particule et le dipôle moyen porté par la boucle décrivant les fluctuations quantiques de position d'une particule; elle est localisée au voisinage immédiat de la paroi sur quelques longueurs d'onde thermique de de Broglie⁴. La deuxième décrit l'influence de l'annulation des fonctions d'ondes, et par conséquent des densités, sur une interaction coulombienne à longue portée : elle reste sensible sur quelques longueurs d'écran classique au voisinage de la paroi.

Enfin dans le dernier chapitre, nous incorporerons la correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$ aux résultats du chapitre précédent, étendant sensiblement leur domaine de validité. En prenant ensuite la limite classique de ces expressions, il est possible d'obtenir le comportement asymptotique des fonctions de corrélation classique au voisinage d'une paroi sans propriété électrostatique. À l'ordre le plus bas, l'interaction effective entre particules chargées de même signe est répulsive le long de la paroi; néanmoins la correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$ est moins concentrée près de la paroi et sa prise en compte aboutit à des situations où les interactions effectives classiques entre particules de charges de même signe sont attractives le long d'une paroi sans propriété électrostatique.

Nous concluons sur les perspectives ouvertes par ce travail dans le dernier chapitre.

⁴cet effet était déjà présent dans le modèle soluble



Chapitre II

Généralités

II.1 Définitions et notations

Description statistique

Les systèmes que nous allons étudier sont constitués de particules de plusieurs espèces, génériquement notées α , dont les caractéristiques physiques sont, pour ce qui nous intéressera, leurs charges e_α , leurs masses m_α , éventuellement leurs spins S_α . Leurs positions seront notées par les vecteurs \mathbf{r} (tous les vecteurs seront représentés en gras). Nous chercherons à obtenir certaines propriétés statistiques de ces systèmes. La première d'entre elles est la densité volumique ρ_α de chaque espèce définie de manière générale comme :

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{\alpha_i, \alpha} \right\rangle \quad (\text{II.1})$$

où \mathbf{r}_i est la position de la i -ième particule et α_i sa charge. La moyenne est prise sur l'ensemble statistique décrivant le système. Les fonctions de corrélations à deux corps sont les moyennes :

$$\rho_{\alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta_{\alpha_i, \alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta_{\alpha_j, \gamma} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') \right\rangle \quad (\text{II.2})$$

et on définit les fonctions de corrélation à deux corps tronquées, $\rho_{\alpha\gamma}^{(2)T}$, ainsi que les fonctions d'Ursell à deux corps, $h_{\alpha\gamma}$, comme :

$$\rho_{\alpha\gamma}^{(2)T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_{\alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \rho_\alpha(\mathbf{r})\rho_\gamma(\mathbf{r}') \quad (\text{II.3})$$

$$= \rho_\alpha(\mathbf{r})\rho_\gamma(\mathbf{r}')h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{II.4})$$

Nous désignerons sous l'appellation de plasma symétrique, les systèmes coulombiens dont la composition est invariante quand on inverse le signe de toutes les charges : pour chaque espèce, il existe une autre espèce de charge exactement opposée ayant toutes les autres propriétés physiques *pertinentes au problème* identiques¹. Dans le cas contraire, le système sera dénommé dissymétrique. Notons qu'en physique classique, à l'équilibre, les masses des particules n'interviennent pas dans les propriétés statistiques statiques pour les systèmes coulombiens en général et cette caractéristique des particules ne sera pas considérée. Par

¹en description canonique, il faudra considérer entre autre les densités des particules; en grand-canonique, leurs potentiels chimiques etc

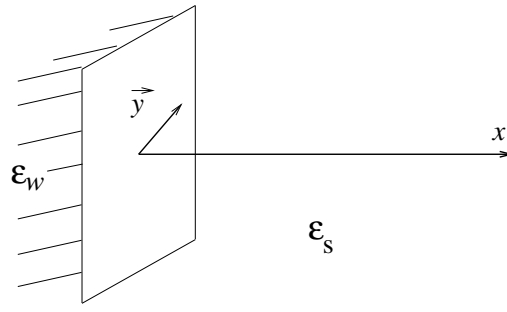


Figure II.1: Géométrie considérée

exemple, un système décrit dans l'ensemble canonique, comprenant quatre espèces de particules de masses m_i pour $i = 1 \dots 4$, de charges $e_2 = -e_1$ et $e_3 = -e_4$, de densités volumiques $\rho_1 = \rho_2$ et $\rho_3 = \rho_4$ sera considéré comme symétrique quand il sera traité classiquement. Mais si $m_1 \neq m_2$ par exemple, ce même système sera en fait dissymétrique dans ses propriétés statistiques quantiques.

Interactions coulombiennes

Dans les systèmes chargés, les particules interagissent selon l'énergie coulombienne, énergie potentielle à deux corps, qui s'exprime dans le système d'unité de Gauss comme :

$$e_\alpha e_\gamma v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e_\alpha e_\gamma \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{II.5})$$

où $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est solution de l'équation de Poisson :

$$\Delta_{\mathbf{r}} v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{II.6})$$

avec les conditions aux limites :

$$v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad |\mathbf{r}| \rightarrow \infty \quad (\text{II.7})$$

On dit d'un potentiel v qu'il est harmonique quand il est solution d'une équation aux dérivées partielles du type (II.6).

Quand on étudie un système coulombien au contact d'une paroi ayant des propriétés électrostatiques, il faut aussi considérer les forces correspondantes sur le fluide. Les parois étudiées seront planes et, sauf mention contraire, on considérera le voisinage d'une seule paroi : le système est dit semi-infini. On suppose donc que les autres frontières limitant le système physique étudié sont suffisamment loin de la zone d'étude. On note x la normale au plan, \mathbf{u}_x le vecteur unitaire selon l'axe des x dirigé de la paroi vers le système et \mathbf{y} le vecteur à deux dimensions servant à se repérer parallèlement au mur. Les particules du système considéré sont dans le demi-espace $x \geq 0$. On note ϵ_{mur} la permittivité de la paroi et ϵ_s la permittivité du milieu dans lequel est éventuellement plongé le système coulombien. La condition $\epsilon = 1$ caractérise un milieu qui n'a pas de propriété électrostatique par rapport au vide, $1 < \epsilon < +\infty$ caractérise les milieux diélectriques et $\epsilon = +\infty$ décrit les milieux conducteurs. En ce qui concerne les propriétés du plasma, seules compteront en fait la permittivité relative $\epsilon_w = \epsilon_{mur}/\epsilon_s$ et ϵ_s .

Dans la suite, on qualifera de simple, une paroi caractérisée par $\epsilon_w = 1$ et de diélectrique une paroi caractérisée par $\epsilon_w \neq 1$ et $\epsilon_w < +\infty$, tout en gardant en mémoire que ces propriétés sont en fait *relatives au milieu dans lequel est plongé le fluide coulombien* : une paroi sans réponse électrostatique ($\epsilon_{mur} = 1$) peut avoir une constante relative $\epsilon_w \neq 1$ selon la nature du solvant et rentrera dans la catégorie des parois diélectriques si $\epsilon_s \neq 1$. Inversement une paroi constituée d'un milieu diélectrique sera considérée comme simple si elle limite un milieu de même constante diélectrique.

Le fait que le mur ait une réponse électrostatique modifie l'interaction *totale* entre *deux charges* du système. Dans la géométrie d'une paroi plane, la réponse du mur à la présence d'une particule de charge e_α située en \mathbf{r} est équivalente à l'intérieur du système à l'interaction avec une particule de charge $-e_\alpha(\epsilon_w - 1)/(\epsilon_w + 1)$, symétrique de la première par rapport au mur : on parle de charge image. L'interaction totale $(e_\alpha e_\gamma / \epsilon_s) v_w$ entre deux charges est alors la somme de l'interaction (II.5) et de l'interaction via les charges images :

$$v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \left(\frac{\epsilon_w - 1}{\epsilon_w + 1} \right) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'^*|} \quad (\text{II.8})$$

pour x et $x' > 0$, où \mathbf{r}'^* est le symétrique de \mathbf{r}' par rapport au mur et nous noterons dans la suite :

$$\Delta = \frac{\epsilon_w - 1}{\epsilon_w + 1} \quad (\text{II.9})$$

La deuxième contribution au second membre de (II.8) est en fait une interaction à trois corps qui, parce qu'on décrit le mur par la réponse linéaire, se réexprime comme une interaction à deux corps. Le potentiel v_w vérifie lui aussi l'équation de Poisson :

$$\Delta_{\mathbf{r}} v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{II.10})$$

mais les conditions aux limites sont différentes de celles concernant v_c . D'après la symétrie du problème, on peut écrire $v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ comme $v_w(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}')$. Pour une paroi simple ou diélectrique (ϵ_w fini), v_w doit vérifier :

$$v_w(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') \quad \text{continue en} \quad x = 0 \quad (\text{II.11a})$$

$$\epsilon_w \frac{\partial v_w}{\partial x}(0^-, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') = \frac{\partial v_w}{\partial x}(0^+, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') \quad (\text{II.11b})$$

$$v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad |\mathbf{r}| \rightarrow \infty \quad (\text{II.11c})$$

et pour le cas d'un mur conducteur ($\epsilon_w = +\infty$), seule la condition (II.11b) est remplacée par :

$$v_w(x \leq 0, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}'; \epsilon_w = +\infty) = 0 \quad (\text{II.12})$$

Les propriétés électrostatiques du mur se manifestent aussi sur l'énergie d'une *particule* donnée. Tout d'abord, une particule de charge e_α en \mathbf{r} interagit avec l'image qu'elle crée par influence sur le mur selon une énergie :

$$-\frac{1}{2} \frac{\Delta e_\alpha^2}{2\epsilon_s x} \quad (\text{II.13})$$

Le facteur $1/2$ vient du fait qu'une charge image est induite par la particule qui la crée et n'est donc pas fixe.

Ensuite, la paroi peut aussi agir sur le fluide coulombien quand une charge est déposée à sa surface et que la paroi est ensuite isolée : elle est alors dite chargée. Sa charge surfacique est un paramètre extérieur pour le système.

Quand la paroi est conductrice, elle peut être portée à un certain potentiel par un générateur extérieur. Cette notion n'a de sens que si on admet l'existence d'une autre paroi conductrice portée à un potentiel de référence. Le système coulombien est alors soumis au champ électrostatique extérieur créé en son sein et la différence de potentiel entre les deux conducteurs est un paramètre extérieur pour le système.

Enfin, pour mesurer l'intensité de l'interaction coulombienne, pour un système de densité moyenne $\rho \propto 1/a^3$ où a est la distance moyenne entre les particules, à l'équilibre avec un thermostat à la température $T = 1/k_B\beta$ (où k_B est la constante de Boltzmann), on définit la constante de couplage comme le rapport de l'interaction électrostatique à la distance moyenne sur l'énergie thermique $k_B T$:

$$\Gamma = \frac{\beta e^2}{\epsilon_s a} \quad (\text{II.14})$$

où e est l'ordre de grandeur des charges du système. On dira d'un système est faiblement couplé quand $\Gamma \ll 1$.

II.2 Cohérence du modèle de plasma coulombien

À l'échelle de la vie quotidienne, l'existence et la stabilité des objets est gouvernée par les interactions électrostatiques et les lois de la mécanique quantique [LL72]. L'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules de charges e_i, e_j , aux positions $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ est $e_i e_j v_c(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, où $v_c(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ (cf. II.5).

Si deux particules portent des charges opposées, l'énergie coulombienne $e_i e_j v_c(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ n'est pas bornée inférieurement quand \mathbf{r}_i tend vers \mathbf{r}_j .

En physique statistique classique, on prédirait alors que les charges de signes opposés viendraient s'effondrer les unes sur les autres : le système imploserait. Ceci est contraire à la réalité des systèmes coulombiens. Par conséquent, il faut introduire en mécanique classique une taille finie pour les particules, décrivant ces dernières comme impénétrables les unes aux autres. On régularise ainsi le potentiel à l'origine en rajoutant par exemple un potentiel de cœur dur empêchant deux particules données de s'approcher l'une de l'autre à moins d'une certaine distance.

En physique quantique, la statistique de Fermi et les fluctuations dues à la dynamique quantique des particules, assurent que lorsque toutes les espèces d'un même signe de charge sont des fermions, le système n'implose pas [DL68]. Dans la nature, les particules élémentaires de charge négative sont les électrons, qui sont bien des fermions. Le modèle de plasma coulombien quantique formé de particules ponctuelles ne présente donc pas la pathologie, non réaliste, d'effondrement.

Si deux particules ont des charges de même signe, elles se repoussent. Le potentiel coulombien étant à longue portée, cette répulsion rejeterait les particules de même signe à l'infini les unes des autres et le système exploserait, si n'intervenait pas l'effet d'écran. Celui-ci est principalement dû à la longue portée de l'interaction et présente des caractéristiques

supplémentaires du fait que le potentiel coulombien est solution de l'équation de Poisson. Une particule de charge donnée attire en son voisinage des charges de signes opposés qui écrantent l'interaction avec des particules éloignées.

Pour des plasmas formés de différentes espèces de charge, dont la charge nette totale est “assez” faible, E. Lieb et J.L. Lebowitz ont montré que la prise en compte de cet effet d'écran permet de montrer que le plasma coulombien n'explose pas (cf. [LL72]) et qu'il rejette à sa frontière son éventuel excès de charge, *réalisant la condition d'électroneutralité en son sein*, bien connue en électrostatique macroscopique.

Pour un modèle simplifié de plasma réel, le plasma à une composante, constitué d'une seule espèce de charge mobile dans un fond continu neutralisant – par exemple, des ions dans une mer de fermions fortement dégénérés ou des électrons dans un conducteur – cette stabilité a aussi été démontrée [LN75].

- ✕ Nous savons donc qu'à l'équilibre, un fluide coulombien s'organise de telle sorte que les éventuelles inhomogénéités de densité se concentrent au voisinage de ses frontières, sur des longueurs microscopiques, les longueurs d'écran (notées ξ_D et leur inverse $\kappa_D = \xi_D^{-1}$). Ces zones de fortes inhomogénéités sont désignées habituellement par le terme de doubles couches². Les densités volumiques de particules tendent donc rapidement, au delà de quelques longueurs d'écran de leurs frontières, vers leurs valeurs en volume (notées dans la suite avec l'exposant B , ρ_α^B , pour l'espèce α).

II.3 Diverses relations globales et leurs conséquences physiques

II.3.1 Théorème de contact

Sans connaître le détail des propriétés thermodynamiques d'un système, on peut établir une propriété globale pour les systèmes classiques, que les densités, corrélations et pression doivent vérifier à l'équilibre et qui traduit l'équilibre total des forces microscopiques : le théorème de contact. Ce théorème peut s'obtenir par un simple bilan de force, comme nous allons le voir dans la suite. Une démonstration dans le cadre de la physique statistique est exposée par Carnie et Chan [CC81a]. Cette relation est donc générale et n'est pas restreinte aux systèmes en interaction coulombienne même si nous allons l'étudier dans ce cas. Elle permet de comprendre que, pour un système en interaction, les densités de particules ne peuvent pas rester constantes au voisinage d'une paroi.

Cas d'une paroi simple

Tout d'abord considérons une paroi simple non chargée. Quand le système est à l'équilibre à la température T , notons $\rho_\alpha(0)$ la densité moyenne de particules d'espèce α au voisinage immédiat du mur. Considérons une boîte parallélépipédique de surface unité parallèlement au mur et de longueur L perpendiculairement. On fait tendre L vers l'infini (pour un système coulombien cela s'entend par rapport aux longueurs d'écran) de telle sorte qu'on peut supposer le système en $x \geq L$ comme étant dans une phase homogène.

À l'équilibre, la somme des forces s'exerçant sur les particules contenues dans la boîte, en description eulérienne, est nulle. D'après le principe de l'action et de la réaction, les particules du plasma subissent de la part du mur une force par unité de surface, projetée selon x , qui

²nous verrons que leur structure peut en fait faire intervenir plusieurs couches de signes opposés

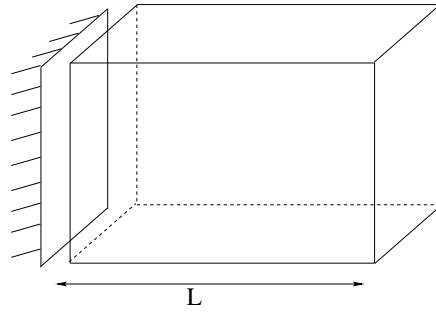


Figure II.2: Volume du système sur lequel on fait un bilan de forces

vaut $k_B T \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0)$. Par définition la force par unité de surface, exercée par les particules extérieures à la boîte sur les particules contenues dans la boîte, projetée selon x est $-P$ où P est la pression du fluide homogène. On en déduit le théorème de contact :

$$P = \sum_{\alpha} k_B T \rho_{\alpha}(0) \quad \text{pour un système coulombien classique} \quad (\text{II.15})$$

au contact d'une paroi simple non chargée

Ce théorème a une conséquence directe pour un système en interaction : les densités au niveau de la paroi sont forcément différentes des densités loin de la paroi. En effet, au sein du fluide, la pression peut se décomposer en pression cinétique et pression moléculaire : $P = P_c + P_m$ où $P_c = \sum_{\alpha} k_B T \rho_{\alpha}^B$ et $P_m \neq 0$ en général pour un système en interaction (son signe est fonction du caractère répulsif ou attractif des interactions). On en déduit $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0) \neq \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B$. *Il y a donc forcément une inhomogénéité dans les profils de densité au voisinage d'une paroi.* Pour un système coulombien dilué on peut montrer que $P_m < 0$ ([DGLR95]) : cette inégalité traduit l'existence d'interactions effectives globalement attractives entre les particules au sein du fluide. On peut en déduire :

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0) < \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B \quad \text{pour un système coulombien dilué} \quad (\text{II.16})$$

On peut interpréter ce résultat en constatant que dans un système coulombien où les charges sont mobiles, une particule donnée s'entoure globalement d'un nuage de particules de charge totale opposée, ce qui est favorable énergétiquement et ce gain énergétique dépend de la forme du nuage de polarisation. Ce nuage est fortement contraint par la présence d'un mur impénétrable et (II.16) montre que ceci diminue le gain en énergie.

Cas d'une paroi diélectrique

Quand le mur est chargé avec une densité surfacique σ_0 et sans réponse électrostatique, il faut rajouter au second membre de (II.15) un terme $-2\pi\sigma_0^2$, opposé de la force $\sigma \mathbf{E}_{\text{subi par } \sigma}(0) \cdot \mathbf{u}_x$ subie par la charge extérieure σ .

Quand le mur a des propriétés électrostatiques de type diélectrique, caractérisées par une constante diélectrique relative ϵ_w , il faut aussi prendre en compte les forces dues aux images et subies par les particules du fluide. Une charge image agit tout d'abord sur la particule qui la crée selon une force : $-(e_{\alpha}^2/4x^2) \cdot (\epsilon_w - 1)/(\epsilon_w + 1) \mathbf{u}_x$. Cette charge image agit aussi sur chacune des autres particules du plasma et ceci décrit une interaction entre deux particules

chargées du plasma via le mur; son expression est donnée par la loi classique de l'interaction coulombienne entre la charge image et une charge du plasma (cf. le potentiel v_w au II.1). Ces interactions via les charges induites sur le mur, extérieures au système, se répercutent sur le bilan des forces et le théorème de contact devient :

$$P = k_B T \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(b) - \left(\frac{\epsilon_w - 1}{\epsilon_w + 1} \right) \left\{ \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \int_b^{+\infty} dx \rho_{\alpha}(x) \frac{1}{4x^2} + \sum_{\alpha, \gamma} e_{\alpha} e_{\gamma} \int_b^{+\infty} dx dx' d\mathbf{y} \rho_{\alpha\gamma}^{(2)T}(x, x'; \mathbf{y}) \left(\frac{x + x'}{[(x + x')^2 + \mathbf{y}^2]^{3/2}} \right) \right\} \quad (\text{II.17})$$

Pour éviter le problème de la divergence des interactions classiques des particules avec les charges images, il faut introduire un coeur dur empêchant les particules de s'approcher à moins d'une distance b du mur. On retrouve ainsi le résultat de Carnie et Chan [CC81a]³.

- ✕ Les deux propriétés que nous allons voir dans la suite, l'électroneutralité et l'effet d'écran, sont fondamentales pour les systèmes coulombiens et sont à la base de l'existence de la limite thermodynamique. Elles sont intimement liées à la longue portée de l'interaction coulombienne. Elles assurent qu'à l'équilibre, un fluide coulombien compense toute inhomogénéité de charge sur quelques longueurs microscopiques.

II.3.2 Conditions d'électroneutralité pour un fluide coulombien

Double couche et électroneutralité

Nous avons donc vu que l'existence de la limite thermodynamique est intimement liée à l'électroneutralité locale en volume du système coulombien considéré :

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^B = 0 \quad (\text{II.18})$$

Cependant, au voisinage d'une paroi simple non chargée, même si le système est globalement neutre, la contrainte géométrique imposée par l'existence de la paroi perturbe les interactions et entraîne l'apparition d'un profil de densité de charge :

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) \neq 0 \quad \text{au voisinage d'une paroi en général} \quad (\text{II.19})$$

Suivant le système étudié, il faut aussi considérer les éventuelles charges de la paroi. Elles peuvent être induites à l'intérieur de la paroi par les charges du système, être déposées sur la paroi ou provenir d'un générateur auquel serait relié un mur conducteur. On note \mathcal{D} le domaine contenant le système et $Q_{\delta\mathcal{D}}$ la charge présente sur ses frontières. Quand on considère l'existence de parois, dans le formalisme grand-canonique où le nombre total de particules de chaque espèce peut s'ajuster en fonction des contraintes extérieures, il n'y a plus neutralité locale, mais les configurations microscopiques énergétiquement les plus probables étant celles qui ont une énergie électrostatique propre nulle, on s'attend à ce que le système vérifie la neutralité globale du profil de densité de charge :

$$Q_{\delta\mathcal{D}} + \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.20})$$

³avec une légère correction de signe

Cette relation est bien compatible avec les lois de l'électrostatique macroscopique.

Dans l'application, il existe une différence entre les frontières simples ou diélectriques et les frontières conductrices. Dans le formalisme grand-canonique, pour des parois simples ou diélectriques non chargées, la charge totale du système est nulle [Jan86] :

$$\int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{avec des parois simples ou diélectriques} \quad (\text{II.21})$$

non chargées

Par contre, même pour des parois conductrices toutes portées au même potentiel, les parois se chargent par influence dès que le plasma est dissymétrique : la charge globale du plasma est en général non nulle et dépend de la composition du fluide coulombien :

$$\int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \neq 0 \quad \text{a priori avec des parois conductrices} \quad (\text{II.22})$$

reliées même à la masse

L'électroneutralité n'est vérifiée au contact d'une telle paroi qu'en considérant les charges présentes sur la frontière selon (II.20).

Conséquence : liberté dans le choix des potentiels chimiques

Les conditions d'électroneutralité globale et locale au sein du fluide, en imposant des conditions sur les densités de particules, nous renseignent sur la partie pertinente des potentiels chimiques utilisés dans l'ensemble grand-canonique. Si on note S le nombre d'espèces de particules du plasma, la condition d'électroneutralité locale $\sum_{\alpha=1}^S e_{\alpha} \rho_{\alpha}^B = 0$ montre que sur les S densités au sein du plasma, il n'y en a que $S - 1$ indépendantes. On s'attend donc à ce que ces densités ne dépendent que de $S - 1$ potentiels chimiques pertinents.

Pour voir cela, considérons un système coulombien contenu dans un domaine \mathcal{D} de volume V et notons N_{α} le nombre de particules d'espèce α dans une configuration donnée de l'ensemble grand-canonique. La condition d'électroneutralité locale s'apparente à l'équation d'un plan dans un espace à S dimensions et il est pratique d'introduire les vecteurs charges $\mathbf{e} = (e_1, \dots, e_S)$, nombres de particules $\mathbf{N} = (N_1, \dots, N_S)$ et potentiels chimiques $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \dots, \mu_S)$. Dans la limite thermodynamique, les densités au sein du fluide sont $\rho_{\alpha}^B = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle N_{\alpha} \rangle}{V}$. La condition d'électroneutralité peut se réécrire $\lim_{V \rightarrow \infty} \langle \mathbf{N} \rangle \cdot \mathbf{e} / V = 0$. À l'équilibre thermodynamique, le vecteur densité est donc contenu dans l'hyperplan orthogonal au vecteur \mathbf{e} . Décomposons les vecteurs en une composante parallèle et une composante orthogonale à \mathbf{e} .

$$\begin{cases} \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}' + \mu'' \frac{\mathbf{e}}{|\mathbf{e}|} \\ \mathbf{N} = \mathbf{N}' + N'' \frac{\mathbf{e}}{|\mathbf{e}|} \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

où $\mu'' = (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}) / |\mathbf{e}|$ et $N'' = (\mathbf{N} \cdot \mathbf{e}) / |\mathbf{e}|$. Dans la grande fonction de partition, le facteur $\exp[\beta \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha}]$ peut s'écrire $\exp[\beta (\boldsymbol{\mu}' \cdot \mathbf{N}' + \mu'' \cdot N'')]$. La condition d'électroneutralité signifie qu'à l'équilibre les configurations les plus probables seront telles que $\langle N'' \rangle / V$ est nul. On peut en déduire (cf. [Jan86]) que c'est la projection $\mu'' \propto \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} e_{\alpha}$ qui n'est pas pertinente pour les densités *au sein du fluide*. Néanmoins, suivant le type de parois, la projection μ'' peut avoir un rôle physique dans le détail du système *au voisinage de ses frontières*. Quand les parois sont conductrices, on s'attend à ce que μ'' puisse contrôler en fait la charge

totale concentrée dans la double couche. Par contre quand les parois sont diélectriques (et non chargées), il ne peut y avoir de charge nette sur les frontières et μ'' n'a plus aucun rôle physique. On en déduit que *pour un plasma coulombien, dans le formalisme grand-canonique, et pour des parois simples ou diélectriques non chargées, la combinaison linéaire $\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} e_{\alpha}$ ne joue aucun rôle et peut être considérée comme un paramètre libre de varier.*

Autrement dit, pour une paroi simple ou diélectrique, μ est défini à un vecteur colinéaire à e près; ce vecteur est de la forme te où t est un réel quelconque (qui a les dimensions du rapport d'un potentiel chimique par une charge). L'addition possible d'un vecteur te au vecteur des potentiels chimiques μ , revient à ajouter un potentiel électrostatique dans l'énergie de chaque particule et dans tout l'espace; on retrouve là le fait que les potentiels sont définis à une constante près. Dans le formalisme grand-canonique, les potentiels chimiques interviennent via les fugacités $z_{\alpha} = e^{\beta \mu_{\alpha}} / (2\pi \lambda_{\alpha})^{3/2}$. La dégénérescence sur les potentiels chimiques peut être utilisée pour imposer la condition suivante, sans incidence pour la physique dans le cas d'une paroi simple ou diélectrique :

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} z_{\alpha} = 0 \quad (\text{II.24})$$

En effet, étant donné un vecteur μ_0 , en considérant la transformation $\mu \rightarrow \mu_0 + te$, la fonction $f(t) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} z_{\alpha}(\mu_{\alpha}(t))$ varie continûment de $-\infty$ à $+\infty$ lorsque t décrit \mathbb{R} et il existe donc une combinaison physiquement équivalente à μ_0 réalisant la condition (II.24). Cette convention s'avérera utile pour la simplicité de la méthode mise en jeu dans la suite.

Nous verrons comment dans le cas d'un mur conducteur, on peut généraliser (II.24) après avoir extrait des potentiels chimiques, la contribution due au potentiel électrostatique créé par l'extérieur.

II.3.3 Effet d'écran et règles de somme

L'effet d'écran s'avère être une propriété riche de conséquence pour les systèmes coulombiens. On peut montrer qu'il impose un certain nombre de contraintes exactes aux fonctions de corrélation du système, sous la forme de règles de somme. Ces règles, même si elles ne donnent pas accès directement aux fonctions de corrélation à toute distance, sont extrêmement riches : elles permettent d'obtenir certains comportements (algébrique ou exponentiel par exemple) des fonctions de corrélation à grande distance, de caractériser l'aspect conducteur ou diélectrique d'un système donné, ou encore de tester la validité de certaines approximations. Il est aisé d'obtenir certaines de ces règles dans le cadre de la réponse linéaire, pour des systèmes homogènes; c'est ce que nous allons voir dans la suite. Des démonstrations, basées uniquement sur les relations fondamentales de la hiérarchie BGY sont exposées par Ph. Martin [Mar88].

Écran interne

On désigne sous ce terme l'écran de particules du système coulombien par les autres particules du système. Considérons dans un fluide coulombien homogène, une particule de charge e_{α} à l'origine des coordonnées. Elle attire autour d'elle un nuage d'écran et induit donc une densité volumique de charge $c_{\text{nuage}}(\mathbf{r}; \mathbf{0})$. Ce nuage doit écranter exactement la charge au centre. On en déduit :

$$\int d\mathbf{r} c_{\text{nuage}}(\mathbf{r}; \mathbf{0}) = -e_{\alpha} \quad (\text{II.25})$$

Cette densité de charge peut par définition être reliée à la fonction de corrélation à deux corps tronquée :

$$c_{\text{nuage}}(\mathbf{r}; \mathbf{0}) = \sum_{\alpha} e_{\gamma} \rho_{\alpha\gamma}^{(2)T}(\mathbf{r}, \mathbf{0}) / \rho_{\alpha} \quad (\text{II.26})$$

On en déduit la première règle de somme :

$$\int d\mathbf{r}' S_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad (\text{II.27})$$

où la fonction de structure statique de charge est définie par $S_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{C}(\mathbf{r}) \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle - \langle \hat{C}(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle$, $\hat{C}(\mathbf{r})$ désignant la densité microscopique de charges $\hat{C}(\mathbf{r}) = \sum_i e_{\alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. Cette règle de somme est en fait très générale et s'applique à des systèmes inhomogènes, au voisinage d'une paroi simple ou diélectrique, l'intégration se faisant sur le volume du système (cf. [CC81a]). Cependant, (II.27) n'est pas vérifiée pour le cas d'une paroi conductrice. En effet le nuage de polarisation d'une particule ne la compense pas exactement dans ce cas : il faut alors considérer les charges apparues par influence sur la paroi pour vérifier l'électroneutralité.

Écran externe. Phase conductrice ou diélectrique

La règle précédente traduit l'effet d'écran d'une charge interne à un système coulombien. Ce comportement peut être différent lorsqu'on considère une charge extérieure au système, dite charge test. Si cette dernière est compensée en son voisinage par la charge totale du nuage de polarisation qui se forme autour d'elle, alors l'écran externe est réalisé et le système est dans une phase conductrice au sens de l'électrostatique. Dans le cas contraire, la phase est dite diélectrique. Les fluides coulombiens à trois dimensions sont toujours conducteurs. La propriété d'écran externe impose de nouvelles règles de somme sur les fonctions de corrélation.

Dans le cadre de la réponse linéaire, pour un système homogène, la densité de charge moyenne en présence d'une charge test e_0 placée en \mathbf{r}_0 , $\langle \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle_{e_0}$, est reliée aux propriétés du système sans charge extérieure par :

$$\langle \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle_{e_0} = \langle \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle - \beta e_0 \int d\mathbf{r} \frac{\langle \hat{C}(\mathbf{r}) \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (\text{II.28})$$

La condition d'écran externe impose :

$$\int d\mathbf{r} \left[\langle \hat{C}(\mathbf{r}) \rangle_{e_0} - \langle \hat{C}(\mathbf{r}') \rangle \right] = -e_0 \quad (\text{II.29})$$

On en déduit que la fonction statique de structure de charge doit vérifier :

$$\beta \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} S_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 \quad (\text{II.30})$$

Cette règle s'appelle la règle de somme de Carnie et Chan [CC81b]. Elle est valable pour des systèmes coulombiens satisfaisant l'écran externe, classiques, homogènes, à trois dimensions. Elle s'applique en dimension d en remplaçant $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ par l'interaction coulombienne à cette dimension, c'est-à-dire la solution de l'équation de Poisson en dimension d . Elle se généralise à des systèmes inhomogènes au voisinage d'une paroi simple ou diélectrique en

restreignant le volume d'intégration sur \mathbf{r} et \mathbf{r}' et en considérant l'interaction coulombienne totale $v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ à la place de $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$:

$$\beta \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r}' \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) S_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 \quad (\text{II.31})$$

Dans le cas où le plasma est homogène, on peut déduire de cette dernière règle la condition de Stillinger-Lovett sur les seconds moments :

$$\frac{2}{3}\pi\beta \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}|^2 S_c^B(\mathbf{r}) = -1 \quad (\text{II.32})$$

Cette condition est obtenue en écrivant (II.30) comme la limite lorsque le vecteur d'onde \mathbf{k} tend vers zéro, d'une transformée de Fourier. Un critère pour caractériser une phase conductrice (ou diélectrique) peut donc être la satisfaction (ou non) de la règle de somme sur les seconds moments, en ce qui concerne les propriétés du fluide loin de ses parois.

Enfin, la règle de somme de Carnie et Chan se généralise dans le cas quantique en remplaçant $S_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ par la fonction de réponse quantique.

II.4 Décroissance des corrélations à grande distance

Dans les propriétés fines d'un système traité par la physique statistique, les fonctions de corrélation et leur décroissance à grande distance revêtent une importance toute particulière. Nous allons rapidement passer en revue un certain nombre de propriétés déjà établies pour ces fonctions de corrélation.

II.4.1 Systèmes homogènes

Particules classiques

Pour des particules classiques dans un système homogène, les corrélations statiques à deux corps décroissent plus vite que toute puissance de la distance entre les particules. Ce résultat est admis depuis les travaux de Debye qui, dans une approximation de faible couplage, exhibe une décroissance des corrélations du type e^{-r/ξ_D} où r est la distance entre deux particules et ξ_D la longueur d'écran de Debye. Cette propriété a été démontrée rigoureusement pour des plasmas faiblement couplés (cf. [BF80]). On peut interpréter ce résultat en disant que les interactions entre les fluctuations des dipôles portés par les ensembles formés d'une charge et son nuage de polarisation, sont exponentiellement écrantées. L'effet d'écran d'une charge par son nuage de polarisation est donc particulièrement efficace pour des particules classiques, ce qui n'est pas le cas pour les interactions à longue portée autres que l'interaction coulombienne (cf. [AM85]).

Particules quantiques

Quand on étudie des systèmes quantiques, l'effet d'écran qui se manifeste sur les fonctions de corrélation statiques à deux corps, se trouve être profondément influencé par la dynamique quantique des particules. *Pour des systèmes coulombiens quantiques, les fonctions de corrélation ne décroissent qu'algébriquement à grande distance.* Ceci a été conjecturé pour la première fois par Brydges et Federbush à partir de l'étude de certains modèles de

particules quantiques sur réseau où le potentiel coulombien est ainsi régularisé à courte distance. Quelques temps après, Ph. Martin et A. Alastuey ont produit des développements autour de la situation classique (du type Wigner-Kirkwood), pour des systèmes régis par la statistique de Maxwell-Boltzmann et un potentiel coulombien régularisé à l'origine, et ils ont trouvé qu'à l'ordre \hbar^4 , la fonction de corrélation présente une décroissance algébrique en $1/r^6$ à grande distance (cf. [AM89]). Ils ont utilisé pour cela la représentation de la dynamique quantique en termes d'intégrales de chemin où les fluctuations quantiques d'une particule sont représentées par un filament fermé de forme aléatoire.

Dans le cas général d'un plasma quantique homogène décrit par les statistiques de Fermi-Dirac et Bose-Einstein, où les particules interagissent via l'interaction coulombienne (non régularisée à courte distance), F. Cornu a montré que les corrélations de particules décroissent effectivement algébriquement à grande distance. Par la méthode de l'intégrale de chemin, et quand on considère les statistiques quantiques, les chemins qui décrivent les particules quantiques ne sont en fait pas fermés mais partent d'une particule pour aboutir sur la particule avec laquelle elle est échangée. Une boucle représente alors l'ensemble des chemins des particules échangées dans un même cycle. Dans l'espace des boucles, les fluctuations de position sont à l'origine d'interactions du type dipôle-dipôle, en $1/r^3$ à grande distance (cf. [Cor96c]). Quand on cherche à établir la correspondance pour les corrélations de particules (cf. [Cor96b]), la symétrie sphérique des interactions et des fluctuations quantiques⁴ assurent que les corrélations décroissent au moins en $1/r^5$; finalement l'harmonicité du potentiel coulombien annule le coefficient de cette dernière décroissance et F. Cornu conclut que *les corrélations statiques de particules décroissent en $1/r^6$ à grande distance pour un fluide coulombien quantique.*

II.4.2 Systèmes classiques au voisinage d'une paroi : conséquences des règles de somme

Considérons un système coulombien à trois dimensions, conducteur, occupant un demi-espace limité par une paroi simple. Quand la distance à la paroi est grande devant la longueur d'écran, les propriétés statistiques tendent vers les propriétés d'un système homogène⁵. En ce qui concerne la fonction de structure $S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, on suppose seulement que cette dernière tend vers sa valeur au sein du fluide suffisamment vite de telle sorte que

$$\int_0^\infty dx' \int_0^\infty dx d\mathbf{y} |x| |S_c(x, \mathbf{y}|x', \mathbf{y}') - S_c^B(x - x', \mathbf{y} - \mathbf{y}')| < \infty \quad (\text{II.33})$$

Par symétrie, on sait que l'on peut écrire $S_c(x, \mathbf{y}|x', \mathbf{y}') = S_c(x, \mathbf{y} - \mathbf{y}'|x')$. En utilisant la règle d'électroneutralité (II.27) pour $S_c(x, \mathbf{y}|x', \mathbf{y}')$ et la règle de somme de Carnie et Chan pour $S_c^B(x - x', \mathbf{y} - \mathbf{y}')$, on peut alors montrer ([Mar88]) :

$$\int_0^\infty dx' \int_0^\infty dx [S_c(x, \mathbf{y}|x') - S_c^B(x - x', \mathbf{y})] \sim -\frac{1}{8\pi^2\beta} \cdot \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} \quad \text{quand } |\mathbf{y}| \rightarrow \infty \quad (\text{II.34})$$

Pour un système classique, d'après la section précédente, on s'attend à ce que $S_c^B(x - x', \mathbf{y})$ ait une décroissance plus rapide que toute puissance de la distance entre deux particules. On

⁴le système est supposé homogène dès le départ

⁵toujours dénotées avec un exposant B

en déduit que c'est la fonction de structure de charge statique $S_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ qui doit présenter un comportement algébrique le long du mur. Il est donc naturel d'écrire :

$$S_c(x, \mathbf{y}|x') \sim \frac{f(x, x')}{|\mathbf{y}|^3} \quad \text{quand} \quad |\mathbf{y}| \rightarrow \infty \quad (\text{II.35})$$

et on sait alors d'après (II.34) que cette fonction $f(x, x')$ suit la règle de somme :

$$\int_0^\infty dx \int_0^\infty dx' f(x, x') = -\frac{1}{8\pi^2\beta} \quad (\text{II.36})$$

Cette règle de somme a aussi été dérivée par B. Jancovici en utilisant la théorie de la réponse linéaire. On sait donc que *les corrélations de charges décroissent seulement algébriquement le long d'une paroi simple*. Et de plus on connaît une relation globale que le coefficient de ce comportement algébrique doit vérifier. Quand le mur a une réponse électrique de type diélectrique avec une constante relative ϵ_w , le comportement (II.35) est toujours vérifié et la règle de somme (II.36) est respectée avec un facteur multiplicatif ϵ_w dans le membre de droite [Jan82b].

On peut interpréter ces résultats de la manière suivante : la présence d'une paroi déforme les nuages de polarisation en son voisinage et l'ensemble constitué par une charge et son nuage de polarisation forme un dipôle non nul, pour une paroi simple ou diélectrique, à l'origine d'une interaction dipôle-dipôle classique en $1/y^3$ à grande distance.

En revanche, pour une paroi conductrice ($\epsilon_w = \infty$), les corrélations décroissent plus vite que toute puissance de la distance entre les particules : une telle paroi compense exactement l'asymétrie des nuages de polarisation. Un conducteur parfait est aussi un système coulombien, dont la longueur d'écran est d'ailleurs nulle (cf. [JT96]) et l'écran est aussi parfait qu'au sein du fluide.

- ✕ Il est assez remarquable que, sans rentrer dans le détail des propriétés d'un fluide coulombien au voisinage d'une paroi, nous ayons déjà beaucoup d'informations sur sa structure, grâce à des considérations globales exactes : existence d'une zone d'inhomogénéité au voisinage des parois, qui s'étend sur quelques longueurs d'écran; décroissance algébrique des corrélations classiques de charge parallèlement à une paroi simple ou diélectrique.

Dans les deux parties qui suivront on s'attachera à obtenir justement le détail des propriétés des fluides coulombiens au voisinage de leurs parois dans certains cas particuliers.



Deuxième partie

Fluides coulombiens classiques au voisinage d'une paroi

Chapitre III

Mise en perspective

III.1 Résultats déjà connus

Une revue exhaustive de tous les résultats analytiques serait hors de propos et nous avons sélectionné dans ce chapitre les résultats théoriques connus les plus significatifs.

III.1.1 Approche phénoménologique

Sortons brièvement du cadre des résultats analytiques exacts pour citer un des premiers travaux cohérents sur le sujet, à savoir celui d'Onsager et Samaras, faisant suite aux premiers travaux théoriques de Gouy sur le sujet. Le point de départ de leur méthode est la formule de Maxwell-Boltzmann liant à l'équilibre, à la température T , la densité moyenne d'une espèce α à une distance x d'une paroi, $\rho_\alpha(x)$, à une densité de référence (qu'on prendra très loin de la paroi) ρ_α^B :

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B e^{-\frac{W_\alpha(x)}{k_B T}} \quad (\text{III.1})$$

où $W_\alpha(x)$ est le travail pour amener une charge de l'état de référence à x . Sans les autres ions de l'électrolyte, pour une charge e_α en x , ce travail serait simplement l'énergie d'interaction avec les charges qu'elle induit sur la paroi. Ces dernières se comportent globalement comme une charge image $e_\alpha(1 - \epsilon_w)/(1 + \epsilon_w)$ symétrique par rapport à la paroi i.e. à une distance $2x$ de la charge. On trouve que cette énergie est $-(e_\alpha^2/4\epsilon_s x) \cdot (\epsilon_w - 1)/(\epsilon_w + 1)$ ¹.

Par ailleurs, la théorie de Debye-Hückel pour les électrolytes dilués montre que, loin des parois, les interactions effectives, compte tenu de l'effet d'écran dû à tous les ions d'un système de charges, sont pondérées d'un facteur e^{-r/ξ_D} où ξ_D est la longueur d'écran :

$$\xi_D \equiv \left(4\pi \sum_\alpha \frac{e_\alpha^2 \rho_\alpha^B}{k_B T \epsilon_s} \right)^{-1/2} \quad (\text{III.2})$$

Onsager et Samaras conjecturent alors qu'à l'ordre le plus bas en la constante de couplage, le travail $W_\alpha(x)$ est écranté sous la forme :

$$W_\alpha(x) \approx -\frac{e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} \left(\frac{\epsilon_w - 1}{\epsilon_w + 1} \right) e^{-2x/\xi_D} \quad (\text{III.3})$$

¹le fait que cette charge image bouge en même temps que la particule qui la crée fournit un facteur 1/2 supplémentaire à l'énergie

Ils estiment les erreurs commises (profil de densité en fait non uniforme dans le calcul de l'écran etc) de l'ordre de $\Gamma^{3/2}$. Ils en déduisent alors :

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B \exp \left\{ \frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} \left(\frac{\epsilon_w - 1}{\epsilon_w + 1} \right) e^{-2x/\xi_D} \right\} [1 + \mathcal{O}(\Gamma^{3/2})] \quad (\text{III.4})$$

Cet argument, pour qualitatif qu'il soit, laisse déjà penser que les profils de densité au voisinage d'une paroi sont hautement non triviaux. Ainsi, pour $\epsilon_w < 1$, le résultat (III.4) montre que les densités doivent s'annuler au contact de la paroi. En effet dans ce cas, l'image d'une particule porte une charge de même signe et l'énergie d'interaction d'une charge avec son image est donc fortement répulsive au voisinage de la paroi.

$$\rho(x=0) = 0 \quad \text{pour un plasma au contact} \\ \text{d'un mur à } \epsilon_w < 1 \quad (\text{III.5})$$

Pour $\epsilon_w > 1$, le profil de densité présente une divergence au contact. Dans ce cas l'image d'une particule a une charge de signe opposé et on retrouve en fait le problème de l'effondrement des charges classiques de signes opposés. On peut résoudre ce problème par exemple en introduisant une taille finie pour les particules. Le cas $\epsilon_w = 1$ ne présente aucune de ces deux difficultés et semble donc plus simple à traiter analytiquement. Et c'est justement sur ce cas que les premières études analytiques ont abouti, comme nous le verrons dans la prochaine section.

En ce qui concerne l'effet d'écran qu'un système coulombien construit quand il est soumis à un champ extérieur, M. Gouy avait auparavant mené l'étude d'un plasma compris entre deux électrodes (cf. [Gou10]). Il avait obtenu des profils de densité en considérant des bilans locaux de forces. Son approche simplifiée considérant une paroi simple portant une densité de charge, permet déjà de comprendre comment un fluide coulombien peut écranter la charge extérieure portée par un conducteur. Ainsi dans le cas d'un plasma à deux composantes, traité dans la limite du champ moyen, il obtient la densité de charge $c(x)$ au voisinage d'une paroi simple portant une charge surfacique $-q_0$:

$$c(x) = \frac{q_0}{\xi_D} e^{-x/\xi_D} \quad (\text{III.6})$$

où ξ_D est la longueur d'écran de Debye. Le système coulombien classique considéré écranter donc exponentiellement l'effet d'une charge extérieure, sur quelques longueurs d'écran internes au fluide. Ce résultat traduit bien le comportement observé des systèmes coulombiens et appelle une étude plus réaliste du voisinage d'un conducteur.

III.1.2 Plasma symétrique à deux composantes au contact d'une paroi simple

Sur le cas d'une paroi simple B. Jancovici a obtenu certains des premiers résultats analytiques exacts pour des plasmas à une composante ou deux composantes symétriques (dans ce cas le plasma est constitué de deux espèces de charge opposée e et $-e$), en dimension deux où le modèle est soluble lorsque la constante de couplage vaut $\Gamma_{2D} = \beta e^2 = 2$, et en dimension trois à la limite de faible couplage (cf. [Jan82a]). Dans ce dernier cas, pour un plasma à deux composantes symétrique, la méthode utilisée est celle de l'approximation de Debye et Hückel où les fonctions de corrélation vérifient des équations intégrales du type :

$$h_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta e^2 \epsilon_{\alpha\beta} v_c(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \beta e^2 \sum_{\gamma} \int_{x_3 > 0} d\mathbf{r}_3 h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho_{\gamma}(\mathbf{r}_3) \epsilon_{\gamma\beta} v_c(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (\text{III.7})$$

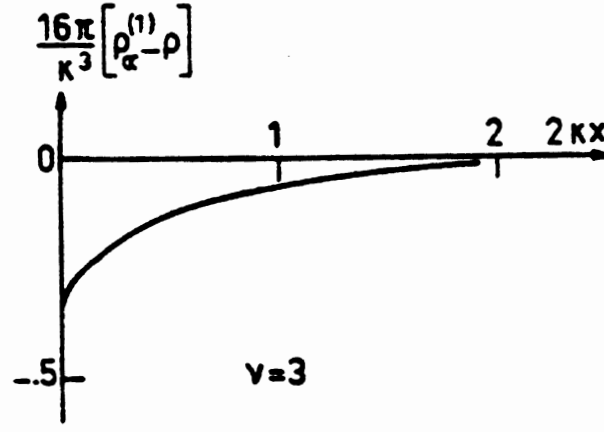


Figure III.1: Profil de densité pour un plasma symétrique, faiblement couplé à deux composantes au contact d'une paroi simple

où $\epsilon_{\alpha\beta} = +1$ si $\alpha = \beta$ et -1 si $\alpha \neq \beta$. On calcule alors la fonction de corrélation en écrivant qu'à l'ordre le plus bas la densité de particules est constante dans les deux demi-espaces $x \geq 0$ et $x \leq 0$, égales à ρ_α^B et 0 respectivement. Cette fonction de corrélation est utilisée dans la première équation BGY pour obtenir la première correction au profil de densité. Pour un plasma à deux composantes symétrique, on introduit la combinaison antisymétrique $h_A = h_{++} - h_{+-} = h_{--} - h_{-+}$. La symétrie de charge du système impose que le champ électrostatique est nul en tout point du plasma simplifiant la résolution des équations obtenus. La première équation BGY, à l'ordre dominant dans la constante de couplage est alors :

$$\nabla \rho_\alpha(x_1) = \beta e^2 \rho^2 \int_{x_2 > 0} d\mathbf{r}_2 \mathbf{F}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) h_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{III.8})$$

où la force $e^2 \mathbf{F}$ est la force électrostatique $e^2 \mathbf{F}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = e^2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3$.

En notant ρ^B la densité commune à l'infini des deux espèces de particules et κ l'inverse de la longueur d'écran de Debye $\kappa = [8\pi\beta e^2 \rho^B]^{1/2}$, les profils de densité sont donnés en dimension trois par :

$$\rho_\pm = \rho^B + \frac{\kappa^3}{16\pi} \left[\left(\frac{1}{2(\kappa x)^3} + \frac{1}{(\kappa x)^2} + \frac{1}{2\kappa x} \right) e^{-2\kappa x} - \frac{1}{\kappa x} K_2(2\kappa x) \right] \quad (\text{III.9})$$

où K_2 est une fonction de Bessel. Le profil de densité des particules est alors :

Au contact, la densité est donnée au premier ordre en $\Gamma^{3/2}$ par :

$$\rho(0) = \rho - \frac{\kappa^3}{48\pi} \quad (\text{III.10})$$

Dans cette étude, on vérifie bien qu'au voisinage d'une paroi, il y existe une zone d'inhomogénéité des densités, qui disparaît exponentiellement vite sur quelques longueurs d'écran de la paroi.

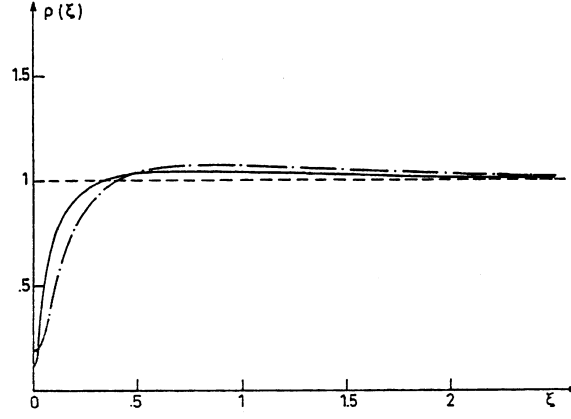


Figure III.2: Profil de densité pour un plasma à une composante au contact d'une paroi répulsive. La courbe en trait plein correspond à un plasma avec $\Gamma = 0.5$ et $\epsilon_w = 0.5$; celle en trait mixte, à $\Gamma = 0.5$ et $\epsilon_w = 0$.

Ensuite, B. Jancovici montre que les fonctions de corrélation à deux corps présentent le long de la paroi une décroissance algébrique du type $e^{-\kappa(x_1+x_2)}/|y_{12}|^3$ quand $|y_{12}| \rightarrow \infty$. Ce comportement asymptotique vérifie bien la règle de somme (II.36). Reste encore à prendre en compte une dissymétrie dans la composition d'un système à plusieurs composantes et une éventuelle réponse diélectrique de la paroi.

III.1.3 Plasma à une composante et paroi caractérisée par $\epsilon_w \leq 1$

On sait qu'un mur caractérisé par $\epsilon_w > 1$ répond avec une charge image de signe opposé à celle de la particule qui la crée, posant (à trois dimensions) un problème d'effondrement d'une particule avec son image. C'est donc pour le cas $\epsilon_w < 1$ et d'un plasma à une composante qu'A. Alastuey obtient des résultats analytiques pour les densités au voisinage d'un mur diélectrique (cf. [Ala83]). Il adopte une démarche analogue à la précédente : utilisation de la première équation de la hiérarchie pour les densités et approximation de champ moyen pour les corrélations (dans cette approximation la fonction de corrélation à deux corps présente bien, le long de la paroi, un comportement algébrique en $1/y^3$ qui vérifie la règle de somme (II.36)). Pour obtenir une solution explicite, il considère les distances $x \gg e^2/k_B T$ au delà desquelles on peut linéariser le facteur de Boltzmann contenant l'interaction d'une particule avec son image. La solution s'exprime comme la primitive d'une fonction faisant intervenir des exponentielles et des fonctions algébriques. Cette dernière expression a une forme simple pour $x \gg \xi_D = (4\pi e^2 \rho^B / \epsilon_s k_B T)^{-1/2} \gg e^2/k_B T$:

$$\rho(x) - \rho^B \approx -\rho^B \frac{3\sqrt{3}}{8} \left(\frac{1 - \epsilon_w}{1 + \epsilon_w} \right) \Gamma^{3/2} \ln(\Gamma) e^{-x/\xi_D} \quad \text{pour } x \gg \xi_D \text{ et } \Gamma \ll 1 \quad (\text{III.11})$$

à l'ordre dominant en Γ .

On vérifie ainsi que quand on augmente la répulsion d'une particule avec son image, en diminuant ϵ_w , l'épaisseur de la double couche augmente. Comme le domaine où l'étude explicite est menée ne contient pas le voisinage immédiat de la paroi, les densités extrapolées sur la paroi $\rho(0)$ ne sont pas physiques (i.e. dans ce cas elles ne s'y annulent pas).

- ✕ Le problème des profils de densité classiques, dans la limite de faible couplage, valables jusqu'au contact de la paroi, quelle que soit la réponse diélectrique du mur ($\epsilon_w < 1$ ou $\epsilon_w > 1$) et quelle que soit la composition du fluide coulombien (pas forcément à une composante ou à deux composantes symétriques) restait donc ouvert.

III.2 Méthode de résolution

III.2.1 Principes

Dans l'hypothèse de systèmes faiblement couplés, l'existence d'un petit paramètre Γ , paramètre de couplage, permet d'obtenir les propriétés d'équilibre d'un plasma sous la forme de développements en puissances de ce paramètre de couplage. Pour l'étude du profil de densité, on peut tirer avantage du formalisme grand-canonique utilisé dans la suite de ce chapitre. On supposera le système en contact avec un thermostat à la température inverse $\beta = 1/(k_B T)$, et un réservoir de particules imposant un potentiel chimique μ_α pour l'espèce α .

L'hamiltonien du système coulombien est :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{\epsilon_s} v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \frac{1}{2} \frac{e_i^2}{2\epsilon_s x_i} \left(\frac{1 - \epsilon_w}{1 + \epsilon_w} \right) + \sum_{i < j} V_{SR}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_i v_{SR}(x_i) \quad (\text{III.12})$$

où \mathbf{p}_i est la quantité de mouvement de la particule i , m_i sa masse et v_w , le potentiel électrostatique défini en (II.8). Le premier terme de (III.12) est l'énergie cinétique totale. Le second représente la somme des interactions totales entre deux charges, tenant compte de l'interaction coulombienne et de l'interaction via la répartition de charge induite sur la paroi. Le troisième terme correspond à la somme des énergies d'interaction des particules avec leurs images. Comme signalé précédemment, en mécanique classique, pour éviter des problèmes d'effondrement des charges de signes opposés, il faut aussi considérer que les particules ont une taille finie et introduire un potentiel de cœur dur entre particules (V_{SD}) et avec la paroi (v_{SD}). Ce dernier terme n'est vraiment nécessaire que quand $\epsilon_w > 1$, c'est-à-dire quand une particule et son image portent des charges de signes opposés : il traduit le fait que les particules ne peuvent s'approcher de moins de b de la paroi (i.e. $v_{SD} = 0$ si $x > b$ et $v_{SD} = \infty$ sinon, et de même $V_{SD}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ est nul si $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ est plus grande qu'une distance σ et infinie sinon). En mécanique classique, l'intégration sur les quantités de mouvement est immédiate et fournit pour une particule un terme $1/(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}$ où $\lambda_\alpha = \hbar\sqrt{\beta/m_\alpha}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie².

Cet hamiltonien contient un potentiel coulombien à un corps et un potentiel coulombien à deux corps, tous deux à longue portée (par rapport à la distance à la paroi pour le premier et à la distance entre particules pour le second). Un développement brut de la grande fonction de partition en graphes de Mayer générerait des termes divergents dans la limite thermodynamique de volume infini, dûs à la longue portée de l'interaction coulombienne.

² \hbar s'introduit ici uniquement dans la division de l'espace des phases

Pour voir cela, considérons un fluide coulombien loin de toute frontière, i.e. un système dit infini, où seule intervient l'interaction à deux corps. La grande fonction de partition peut se mettre génériquement sous la forme :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i=1}^N z_{eff}(i) \prod_{i<j}^N e^{-\beta e_i e_j v(i,j)} \quad (\text{III.13})$$

où $v(i, j)$ représente toute l'interaction à deux corps et $z_{eff}(i)$ contient tous les termes à un corps. La décomposition en graphes de Mayer s'obtient en écrivant $e^{-\beta e_a e_b v(a,b)} = f_{ab} + 1$. En développant tous les produits de $(f_{ab} + 1)$, on obtient la grande fonction de partition sous la forme d'une somme de graphes où deux points peuvent être reliés par au plus un lien f_{ab} . Pour le potentiel coulombien qui décroît en $1/r$, une contribution simple en $\int d\mathbf{r}_b (e^{-\beta e_a e_b v(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)} - 1)$ est divergente quand l'intégration se fait sur un volume infini.

Une resommation partielle de certains graphes, du type de celle introduite par Meeron (cf. [Mee58]) , permet d'obtenir des contributions finies à la limite thermodynamique. Cette resommation exacte permet en effet d'introduire systématiquement l'effet d'écran entre les particules et engendre une interaction effective entre particules de courte portée. L'idée est d'écrire f_{ab} comme la somme de deux liaisons $e^{-\beta e_a e_b v(a,b)} - 1 + \beta e_a e_b v(a, b)$ et $-\beta e_a e_b v(a, b)$ puis de resommer tous les graphes en chaîne de liaisons $-\beta e_a e_b v(a, b)$. La somme de toutes les chaînes entre deux points est égale à :

$$F^{cc} = -\beta e_a e_b \left\{ v(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{N=1}^{\infty} \int \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\alpha_i} \beta e_{\alpha_i}^2 z_{\alpha_i} d\mathbf{r}_i \right) v(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \dots v(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_b) \right\} \quad (\text{III.14})$$

Dans un système infini où z_{α} est indépendant de la position et $v(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$ n'est fonction que de $|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$, on peut passer en transformée de Fourier et la somme précédente se trouve être une suite géométrique en $v(\mathbf{k}) = 4\pi/k^2$. On trouve finalement que $F^{cc} = -\beta e_a e_b e^{-\kappa r_{ab}}/r_{ab}$ où $\kappa = (4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha})^{1/2}$. On retrouve là une interaction effective entre particules écrantée sur la longueur d'écran κ^{-1} . L'analyse topologique des diagrammes montre que toutes les contributions font intervenir deux types de liaisons qui s'expriment uniquement en fonction de cette interaction effective écrantée F^{cc} . Par conséquent, après cette resommation, les graphes que l'on a à considérer sont bien définis dans la limite thermodynamique. De plus, les expressions diagrammatiques se développent systématiquement en puissance de la constante de couplage, de façon simple lorsqu'on impose la condition (II.24). Il est ainsi possible de générer des développements à faible couplage.

Notre travail a consisté à utiliser pour la première fois, les développements en graphes de Mayer afin d'étudier, pour un fluide coulombien limité par une paroi, le développement en fugacité des densités $\rho_{\alpha}(x) = \rho_{\alpha}(x; \{z_{\gamma}\})$ puis de les réexprimer, au moins au premier ordre dans la constante de couplage, en fonction non plus des fugacités z_{γ} mais des densités volumiques ρ_{γ}^B .

III.2.2 Problèmes et solutions

La difficulté nouvelle lorsqu'on s'intéresse au voisinage d'une paroi ayant une réponse électrostatique, est que les fugacités effectives, qui s'introduisent dans la décomposition en graphes de Mayer et qui contiennent tous les effets à un corps, ne sont plus constantes comme

c'est le cas pour un système infini ou pour le voisinage d'une paroi simple. La fugacité effective $z_{eff}(x)$ contient en effet le facteur de Boltzmann de l'énergie d'interaction électrostatique d'une particule avec le mur diélectrique ou conducteur parfait et $z_{eff}(x)$ est proportionnelle à :

$$\exp \left\{ - \left(\frac{1 - \varepsilon_w}{1 + \varepsilon_w} \right) \frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} \right\} \quad (\text{III.15})$$

En conséquence:

- a) z_{eff} tend vers sa valeur en volume aussi lentement que le potentiel coulombien à grande distance.
- b) z_{eff} varie exponentiellement vite au voisinage de la paroi.

Si la constante diélectrique du mur (ϵ_{mur}) est supérieure à celle du solvant (ϵ_s) contenant le fluide de charges ($\epsilon_{mur} > \epsilon_s \Rightarrow \epsilon_w > 1$), la paroi est attractive et la fugacité effective croît exponentiellement vite près de la paroi. Si la constante diélectrique du mur est inférieure à celle du solvant ($\epsilon_w < 1$), la paroi est répulsive et la fugacité effective s'annule exponentiellement vite lorsqu'une charge s'approche de la paroi.

Solution pour traiter la longue portée des fugacités

Nous avons mis au point une réorganisation des diagrammes qui permet de montrer que les effets collectifs d'écran, dans une représentation diagrammatique de Mayer avec des règles topologiques modifiées, reviennent à remplacer la fugacité effective z_{eff} , tenant compte des *effets à un corps*, par une fugacité effective renormalisée $z^{[1]}(x)$ qui est à courte portée :

$$z_\alpha^{[1]}(x) = z_\alpha e^{-\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 [\phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}} \quad (\text{III.16})$$

où la transformée de Fourier de $\phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ le long du plan de la paroi est solution d'une équation du type :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \kappa_1^2(x) - l^2 \right] \phi_1(x, x', \mathbf{l}) = -4\pi\delta(x - x') \quad (\text{III.17})$$

Dans cette équation, la fonction $\kappa_1^2(x)$, linéaire en les fugacités effectives, tend comme $1/x$ quand x tend vers l'infini vers une constante non nulle, $(\kappa_1^B)^2$. On peut en déduire que ϕ_1 décroît exponentiellement vite vers zéro quand x tend vers l'infini. On a ainsi introduit systématiquement l'effet d'écran de l'interaction d'une particule avec son image et cette interaction renormalisée se trouve bien être à courte portée sur quelques longueurs d'écran au voisinage de la paroi.

Il est alors possible de reprendre le principe des ressommations exactes des interactions coulombiennes à *deux corps* des particules du fluide entre elles, dans l'esprit des travaux de Meeron, avec des fugacités à courte portée. La résolution formelle fait apparaître un potentiel écranté $\phi_2(x, x', \mathbf{l})$ satisfaisant une équation similaire à (III.17) où $\kappa_2^2(x)$ tend exponentiellement vite vers sa valeur dans le volume du fluide et où $\kappa_2^2(x)$, comme $\kappa_1^2(x)$, varie rapidement sur l'échelle βe^2 .

Solution pour traiter les fortes variations des fugacités à courte distance

Nous avons développé une méthode de résolution exacte des équations (III.17) qui sont du type Schrödinger à une dimension : le point de départ est l'obtention d'une équation intégrale équivalente à l'équation homogène sans second membre associée. À partir des solutions de l'équation homogène, il est aisé de construire une solution particulière de (III.17). Par exemple, si on cherche une solution $h(x)$ de l'équation homogène, en posant $\gamma \equiv \sqrt{(\kappa_1^B)^2 + l^2}$, on obtient la solution homogène :

$$h(x) = e^{-\gamma x} \left\{ 1 + \int^x dt e^{2\gamma t} \int^t du e^{-\gamma u} [\kappa_1^2(u) - (\kappa_1^B)^2] h(u) \right\} \quad (\text{III.18})$$

(pour une équation différentielle d'ordre deux, il y a deux degrés de liberté qui sont ici dans les deux bornes d'intégration manquantes).

Dans la limite de faible couplage, la longueur βe^2 est telle que $\beta e^2 \ll (\kappa_1^B)^{-1}$ et notre méthode permet de montrer que les solutions de (III.17) s'expriment sous la forme d'une série de puissance de $\kappa_1^B \beta e^2$, pour des fonctions $\kappa_1^2(x)$ pouvant avoir d'importantes variations, mais sur des échelles βe^2 (ce qui est le cas pour les équations que l'on a à considérer). Cette méthode permet entre autre, de traiter rigoureusement l'interaction d'une particule avec son image, en $1/x$ au voisinage de la paroi. Nous montrons ainsi que les solutions de (III.17) que nous cherchons se mettent sous la forme de la solution pour $\kappa_1^2(x) \equiv \text{constante} = (\kappa_1^B)^2$ plus une correction d'ordre $\kappa_1^B \beta e^2$ que nous calculons explicitement. Nous trouvons finalement que les fugacités effectives renormalisées s'écrivent sous la forme :

$$z_\alpha^{[1]}(x) = z_\alpha^{[1]}(x = +\infty) \exp \left\{ -\frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} \left(\frac{1 - \varepsilon_w}{1 + \varepsilon_w} \right) e^{-2\kappa_1^B x} \right\} \{1 + \mathcal{O}(\kappa_1^B \beta e^2)\} \quad (\text{III.19})$$

On retrouve ainsi à l'ordre le plus bas le résultat phénoménologique d'Onsager et Samaras (III.4).

Cette méthode se généralise au cas où la fonction $\kappa_1^2(x)$ a des variations pouvant être sur l'échelle $(\kappa_1^B)^{-1}$, mais de faibles amplitudes. Nous pourrions ainsi obtenir de la même manière la solution pour l'interaction écrantée ϕ_2 .

III.3 Résultats nouveaux

III.3.1 Cas d'une paroi simple ou diélectrique

Nous montrons que les profils de densité au-delà de la distance minimale d'approche des particules de la paroi ($x > b$) se mettent sous la forme :

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B e^{-\left(\frac{1-\varepsilon_w}{1+\varepsilon_w}\right) \frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x}} e^{-2\kappa_D x} \left\{ 1 - \frac{\beta e_\alpha^2 \kappa_D}{2} \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) - \beta e_\alpha \Phi(x) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right\} \quad (\text{III.20})$$

où κ_D est la longueur d'écran de Debye au sein du plasma, $\kappa_D = \xi_D^{-1} = (4\pi\beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \rho_\alpha^B / \epsilon_s)^{1/2}$.

Dans cette expression, l'exponentielle en facteur est le poids de Boltzmann de l'interaction *écrantée* d'une particule avec son image. C'est la première resommation qui a introduit systématiquement l'effet d'écran sur cette interaction. Au contact de la paroi ($x = b$), ce poids n'est pas supposé petit a priori dans nos calculs. C'est donc lui qui déterminera principalement le comportement du profil de densité près de la paroi, à moins que l'on ne suppose

$\Delta\beta e^2/b \ll 1$, auquel cas cette contribution est à mettre en compétition avec les autres corrections. Pour $\epsilon_w > 1$, nous retrouvons bien que cette contribution serait divergente si nous n'avions introduit le cœur dur b avec la paroi. Enfin, pour $\epsilon_w < 1$, elle assure que les densités s'annulent exponentiellement vite près de la paroi dans la limite où on fait tendre le cœur dur b vers zéro.

Le terme en $-\beta e_\alpha^2 \kappa_D \bar{L}/2$ traduit la répulsion géométrique due à la paroi. Elle a pour origine l'effet stérique sur les nuages de polarisation. En effet l'interaction d'une particule avec son nuage est globalement attractive et il y a donc un gain d'énergie associé à la formation d'un nuage de polarisation. Mais ces nuages sont restreints par la présence d'un mur et le gain est moindre près du mur. L'effet stérique a donc tendance à appauvrir le voisinage d'une paroi au profit du volume du fluide. Dans la limite $\kappa_D b \ll 1$, nous obtenons pour \bar{L} une représentation intégrale simple, faisant intervenir des fonctions exponentielles et algébriques, et \bar{L} apparaît alors comme une fonction positive et décroissante en x avec un comportement en $e^{-2\kappa_D x}/\kappa_D x$ loin de paroi.

Enfin le potentiel électrostatique total $\Phi(x)$ ³ intervient aussi dans les profils de densité pour des plasmas dissymétriques. En effet, pour ces derniers, la présence d'un mur même sans réponse électrostatique s'accompagne aussi d'un profil de densité de charge, qui construit une différence de potentiel avec le volume du fluide. Par symétrie de charge, cette contribution est absente dans le cas d'un plasma symétrique.

Les corrections dues à \bar{L} et Φ restent finies même pour $x = 0$, contrairement à l'interaction écrantée d'une particule avec son image. Nous montrons ainsi que les densités tendent exponentiellement vite vers leurs valeurs au sein du fluide ρ_α^B quand x/ξ_D devient grand. La zone d'inhomogénéité est ainsi bien localisée sur quelques longueurs d'écran au voisinage de la paroi. En ce qui concerne le détail de la “double couche”, plusieurs phénomènes sont en jeu et nous les analyserons dans les prochains paragraphes.

Si on compare nos expressions avec les résultats connus, les profils de densité que nous avons obtenus vérifient l'équilibre global décrit par le théorème de contact (II.17), ainsi que le bilan de force local qu'on pourrait obtenir de la hiérarchie BGY. Pour la comparaison avec d'autres résultats, on retrouve bien à l'ordre le plus bas la forme des profils de densité conjecturée par Onsager et Samaras (III.4), ainsi que les résultats exacts sur les cas particuliers du plasma symétrique à deux composantes pour $\epsilon_w = 1$ traité par B. Jancovici (cf. (III.9)) et le comportement pour $x \gg \xi_D$, à l'ordre $\Gamma^{3/2} \ln \Gamma$ du plasma à une composante au voisinage d'une paroi à $\epsilon_w < 1$ obtenu par A. Alastuey (cf. (III.11)).

Paroi simple

Dans le cas d'une paroi simple, même si on vérifie bien $\sum_\alpha \rho_\alpha(b) < \sum_\alpha \rho_\alpha^B$, conformément à ce que nous avons déduit du théorème de contact (cf. (II.16)), qu'en est-il pour les densités de chaque espèce séparément et quelle que soit la distance à la paroi ?

Les profils de densité sont dans ce cas le résultat de la compétition entre l'effet de répulsion géométrique et le potentiel électrostatique. Ce dernier a le signe de $-\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B$ et attire donc les charges de signe opposé, repoussant celles de même signe. Nous trouvons que la densité totale $\sum_\alpha \rho_\alpha(x)$ est pour tout x inférieure à celle au sein du fluide $\sum_\alpha \rho_\alpha^B$. Néanmoins pour les densités de chaque espèce, la répulsion étant fonction de la charge au carré e_α^2 tandis que l'interaction avec le potentiel est seulement linéaire en la charge, les profils peuvent être plus compliqués. Nous montrons que pour des plasmas à au moins trois composantes

³avec comme référence $\Phi(x = +\infty) = 0$

dissymétriques ⁴, en considérant deux espèces charge de même signe, disons $0 < e_2 < e_1$, pour $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B > 0$ et suivant la composition du plasma, l'effet d'attraction du potentiel électrostatique peut l'emporter sur la répulsion du mur pour la plus petite charge positive et $\rho_2(x = b) > \rho_2^B$.

En ce qui concerne la densité de charge, même si l'électroneutralité globale de la double couche est vérifiée, nous trouvons qu'au voisinage immédiat de la paroi, pour un plasma dissymétrique, la densité locale de charge est du signe de $-\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B$ (cf. figure IV.10), c'est-à-dire du signe de $\Phi(x = b)$.

Paroi diélectrique

Pour une paroi diélectrique, il faut considérer de surcroît l'effet de l'interaction écrantée d'une particule avec son image. Pour des plasmas symétriques tout d'abord, où le champ électrostatique est nul, seule cette dernière interaction s'ajoute à la répulsion géométrique. Pour $\epsilon_w < 1$ ces deux effets vont dans le même sens et le voisinage de la paroi présente un déficit de charge qui s'agrandit quand on augmente le caractère répulsif de la paroi en diminuant ϵ_w (cf. figure IV.7). Pour $\epsilon_w > 1$, il y a deux situations (cf. figure IV.7) : pour $1 \leq \epsilon_w \leq \epsilon_{w0}$ ⁵ l'attraction avec les images compense, mais sans la vaincre, la répulsion du mur et $\rho_{\alpha}(x) < \rho_{\alpha}^B$ pour tout x . Cependant pour $\epsilon_w \geq \epsilon_{w0}$, dans une certaine zone $b \leq x \leq x_w$ au contact de la paroi, $\rho_{\alpha}(x) > \rho_{\alpha}^B$ tandis que pour $x \geq x_w$, la répulsion l'emporte et $\rho_{\alpha}(x)$ tend quand $x \rightarrow \infty$ vers sa valeur ρ_{α}^B , en lui étant inférieure.

Enfin pour des plasmas dissymétriques, nous pouvons aussi nous intéresser aux densités de charge. Pour simplifier considérons un plasma à deux composantes dissymétrique. Considérons le cas où $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B > 0$ (cf. figure IV.10 et IV.11). Pour $\epsilon_w < 1$, la répulsion avec la paroi accentue les effets constatés pour le cas d'une paroi simple. La densité de charge se répartit en deux couches de signes opposés, celle au contact de la paroi étant du signe de $-\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B$ (cf. figure IV.11:a). Pour $\epsilon_w > 1$, les trois effets sont en compétition. Quand on augmente l'attraction de la paroi en augmentant ϵ_w (cf. figure IV.11:b), on constate tout d'abord une situation où l'effet d'attraction des charges avec leurs images a peu d'incidence : il y a toujours une charge locale négative au voisinage de la paroi, mais moins importante que dans le cas $\epsilon_w = 1$ et cette charge est compensée par une charge positive plus loin de la paroi. Ensuite, quand ϵ_w est dans un certain intervalle, $1 < \epsilon_{w1} < \epsilon_w < \epsilon_{w2}$ ⁶, la "double couche" s'organise plutôt en une triple couche : au voisinage immédiat de la paroi les charges images attirent une charge globalement positive ⁷; cet effet est rapidement annulé et on observe à nouveau une zone chargée négativement, celle-ci étant finalement compensée par une nouvelle densité de charge positive plus loin de la paroi. Enfin, pour une réponse du mur assez forte, i.e. à partir de ϵ_{w2} (cf. figure IV.11:c), l'effet d'attraction des charges images l'emporte et on observe une charge nette positive au contact de la paroi compensée plus loin par une charge négative. On peut résumer ces excédents et déficits sur les schémas de la figure III.3.

Une telle évolution des profils de charge avec ϵ_w avait déjà été constatée sur le cas d'un plasma à une composante à deux dimensions [Ala83], avec une interaction logarithmique

⁴ce phénomène ne peut pas se produire pour les plasmas à deux composantes et les plasmas symétriques, et ainsi dans ces cas $\rho_{\alpha}(x) < \rho_{\alpha}^B$ pour tout x

⁵ce dernier étant fonction de la composition du plasma

⁶la valeur de ces constantes diélectriques sont fonction de la composition du plasma

⁷puisque les charges positives sont les plus attirées par leurs images quand $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B > 0$

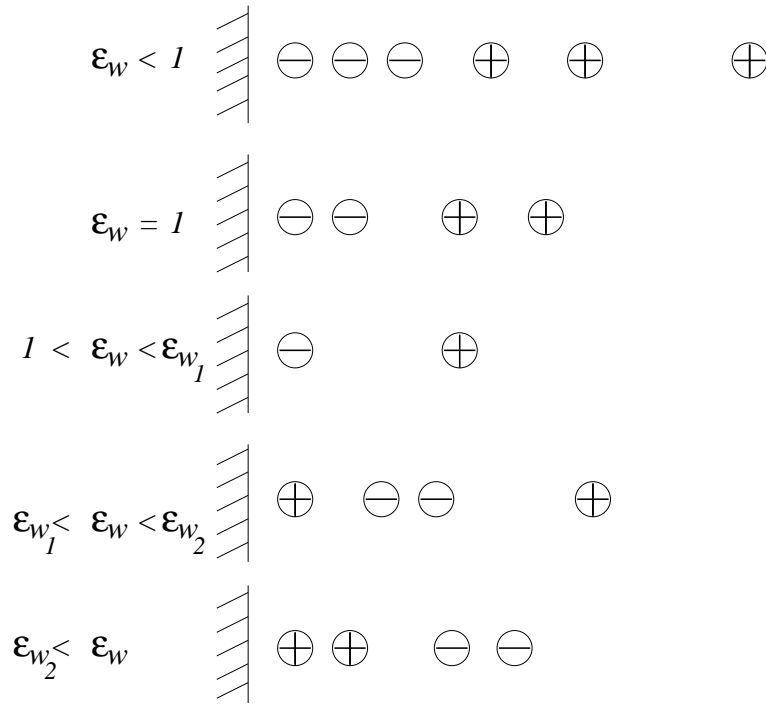


Figure III.3: Structure de la densité de charge. Cas d'un plasma dissymétrique à deux composantes avec $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B > 0$. Un signe \oplus (respectivement \ominus) désigne une zone où $C(x) = e_+ \rho_+(x) + e_- \rho_-(x) > 0$ (respectivement $C(x) < 0$).

pour laquelle il n'y a pas de problème d'effondrement sur la paroi même en l'absence de cœur dur.

III.3.2 Cas de deux parois conductrices

Le formalisme utilisé pour les parois simples ou diélectriques se généralise à l'étude des parois conductrices portées à un potentiel fixé, cette dernière notion étant relative à une autre paroi de référence que l'on suppose éloignée. Nous pouvons ainsi étudier la réponse d'un système coulombien à un champ de force électrostatique extérieur créé en son sein, dans la limite de faible couplage et par conséquent pour une différence de potentielle extérieure "petite" (i.e. $\beta eV \ll 1$).

Nous montrerons ainsi que les profils de densité peuvent se mettre sous la forme, pour $x > b$:

$$\rho_{\alpha}(x) = \rho_{\alpha}^B \exp \left\{ -\beta \left[\frac{e_{\alpha}^2}{4\epsilon_s x} e^{-2\kappa_D x} + e_{\alpha} (\Phi(x) - \Phi^B) \right] \right\} \quad (\text{III.21})$$

au premier ordre en $\varepsilon = \Gamma^{3/2}$ et βeV , en supposant $\kappa_D b \ll 1$ pour simplifier les formules explicites. Le premier terme de l'exponentielle décrit l'attraction écrantée d'une particule avec son image. Le deuxième terme est la différence de potentiel *totale* en un point par rapport au volume du système, tenant compte du potentiel extérieur et du potentiel créé par les charges du système. Nous verrons comment le potentiel extérieur, linéaire en x et présent dans tout le fluide, est en fait écranté par le système coulombien et n'est véritablement sensible qu'au voisinage des deux parois. C'est donc le potentiel total qui rentre en compte pour

les densités au niveau des doubles couches. Cette propriété a des conséquences mesurables : nous montrerons ainsi que même soumises à un potentiel nul, les deux parois portent une charge non nulle pour un plasma non symétrique. Nous constaterons aussi que le potentiel dû à la dissymétrie des charges peut être dominant sur le potentiel extérieur et donner lieu à une situation où une plaque attire en son voisinage une charge globale de même signe que son potentiel (cf. Fig. V.3).

Chapitre IV

Density profile in a classical Coulomb fluid near a dielectric wall

J.-N. Aqua and F. Cornu

Article soumis à JOURNAL OF STATISTICAL PHYSICS

Abstract The density profiles in a classical multicomponent plasma near a hard wall made with a dielectric material characterized by a relative dielectric constant ϵ_w are described in the grand-canonical ensemble of statistical mechanics. In order to prevent the collapse between charges with opposite signs or between each charge and its dielectric image inside the wall when $\epsilon_w > 1$, a hard-core repulsion is added to the Coulomb pair interaction. By a reorganization of Mayer diagrams for the fugacity expansions of the densities, we exhibit how the long-range of both the self-energy and pair interaction are exponentially screened at large distances from the wall. But the self-energy still diverges in the vicinity of the dielectric wall and the variation of the density is drastically different at short or large distances from the wall. Then the main difficulty lies in the determination of the screened pair potential at every distance. We solve this problem by devising a systematic expansion with respect to the ratio of the fundamental length scales involved in the two coulombic effects at stake. (The application of this method to an ideally conducting wall and to a quantum plasma will be presented elsewhere). In the present system the exact density profiles are calculated analytically up to first order in the coupling parameter. The expressions show the interplay between three effects : the geometric repulsion from the impenetrable wall; the electrostatic effective attraction ($\epsilon_w > 1$) or repulsion ($\epsilon_w < 1$) due to its dielectric response; and the Coulomb interaction between each charge and the potential drop created by the electric layer which appears as soon as the system is not symmetric. We exhibit how the charge density profile evolves between a structure with two oppositely-charged layers and a three-layer organization when ϵ_w varies.

KEYWORDS : Coulomb interactions, dielectric wall, grand-canonical ensemble, screened potential with two characteristic length scales, electric layer.

IV.1 Introduction

The present paper provides new exact analytical results for the density profile of a classical Coulomb plasma in the vicinity of a polarizable boundary. The electrostatic dielectric response of the wall is described at a macroscopic level by a dielectric constant. The density profiles are obtained in a weak Coulomb coupling limit. This high-temperature (or low-density) limit is realized for instance in an electrolyte solution.

Our calculations performed in the framework of statistical mechanics cast a new light on the fundamental phenomenon in such systems : Coulomb screening of surface polarization charges inside the fluid. Indeed, from electrostatics it is well known that the bulk

thermodynamic properties in a fluid of charges are independent from the charge state of boundary walls. Nevertheless the microscopic long-ranged Coulomb pair interaction $v(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ between two unit charges located respectively at \mathbf{r} and \mathbf{r}' takes into account the electrostatic response of the wall : $v(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is a solution of Poisson equation

$$\Delta_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{IV.1})$$

and its expression is ruled by the electrostatic boundary conditions. For instance, when the material of the wall is characterized by a relative dielectric constant ϵ_w (with respect to the dielectric constant in the vacuum), the solution of (IV.1) reads

$$v_w(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \Delta \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'^*|} \quad (\text{IV.2})$$

where $\Delta \equiv (\epsilon_w - 1)/(\epsilon_w + 1)$ and \mathbf{r}'^* is the image of \mathbf{r}' with respect to the plane interface [Jac62]. When ϵ_w varies from 0 to $+\infty$, Δ ranges from -1 to 1 . In a dielectric material $-1 < \Delta < 1$. If the Coulomb fluid mimics an electrolyte in a solvent described as a rigid continuum medium, ϵ_w is the relative dielectric constant with respect to the solvent dielectric constant ϵ_s and the interaction potential v_w in (IV.2) is to be multiplied by $1/\epsilon_s$. The potential (IV.2) may be seen as the sum of two contributions. The vacuum or “bulk” potential

$$v_b(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{IV.3})$$

is the solution of (IV.1) far away from any boundary or in the vicinity of a wall with no electrostatic response ($\epsilon_w = 1$). The second term in (IV.2) is the interaction with an “image” charge; the latter describes the interaction with the polarization charge generated in the material by plasma charges. We consider a multicomponent plasma, namely a system made of at least two species of moving charges with opposite signs. Even in the bulk, a short-distance cut-off must be introduced in order to prevent the collapse of the system. At the inverse temperature $\beta = 1/k_B T$, where k_B is Boltzmann constant, the four length scales in the problem are : the closest approach distance βe^2 determined by Coulomb interaction between charges of typical magnitude e and with a mean kinetic energy of order $1/\beta$; the mean interparticle distance a ; the range b of the hard-core repulsion from the wall (which is chosen to be the same for all species); the hard-core diameter σ of charges which prevents the electrostatic collapse inside the fluid. However the cut-off σ proves not to arise in the densities and correlations at leading order in a low-density regime (because the long range of Coulomb interactions is then the most important effect).

For a long time, the short-distance singularity of the charge-image interaction has prevented one from getting exact results in the case $\epsilon_w \neq 1$ at any distance from the wall for either a generic multicomponent or a One-Component Plasma (OCP), namely a system made of only one moving charge species in a rigid neutralizing background. (In the following, the interface is perpendicular to the x -axis and located at $x=0$.) First, we recall that, in the case $\epsilon_w = 1$, where there is no image forces, the density is merely uniform in the zero-coupling limit and the first order correction to this bulk value in the weak-coupling regime was calculated by Jancovici [Jan82a] for a symmetric two-component plasma. Indeed, because of the charge symmetry specific to this system, the charge density profile and subsequently the electrostatic potential difference with the bulk $\Phi(x)$ vanish at any distance from the wall. Then the gradient of the density $\rho_\alpha(x)$ of species with charge e_α given by the first Born-Green-Yvon (BGY) equation is determined at leading order only by the zeroth-order pair

correlation which is calculated with uniform densities. In a plasma with no charge symmetry the potential drop $\Phi(x)$, which is determined from the charge density profile $\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x)$ through Poisson equation, does not vanish. Moreover, in the weak coupling regime, it is of the same order as the pair-correlation contribution to $d\rho_{\alpha}/dx$ in the BGY equation. A mean-field scheme in the spirit of Ref. [Gue70] allows to close the coupled equations for $d\rho_{\alpha}/dx$ and $\Phi(x)$. (The resolution is not performed in the case $\Phi(x) \neq 0$ in Ref. [Gue70] though it might have been done. When $\Phi(x) \neq 0$, only $\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x)$ is given as a double integral.) This self-consistent method was applied for the first time to a case where $\epsilon_w \neq 1$ by Alastuey [Ala83]. This author dealt with the OCP near a wall with a repulsive electrostatic response ($\epsilon_w < 1$) in the weak coupling limit. In this case the density vanishes on the wall and drastically varies over the closest approach distance βe^2 . Alastuey solves the equation for $\Phi(x)$ and produces the corresponding profile density but only for distances larger than the closest approach distance. (For these distances a linearization may be performed and the equation for $\Phi(x)$ is a non-homogeneous second order linear differential equation with constant parameters). The case $\epsilon_w > 1$, where the attractive response of the wall makes the density diverge exponentially fast on the wall in the absence of any hard-core repulsion, was left unsolved at any distance.

In the present paper we study the inhomogeneous density profiles in a generic multi-component plasma near a plane surface where ϵ_w may be different from 1. In the grand canonical ensemble (section IV.2) the macroscopic parameters are the volume of the system, the fugacities z_{α} 's, where α is a species index running from 1 to the number of species n_s , and the inverse temperature β . The task of getting exact analytic results for a multicomponent plasma where a cut-off is added, and where the screening of the long-range part of the interaction is systematically dealt with, was achieved for the density expansion of bulk correlations by Meeron [Mee58]. Haga extended Meeron's scheme to the low-density expansion of the pressure [Hag53] in the bulk where densities are uniform¹.

In Section IV.3 we devise a new reorganization of Mayer fugacity-expansions for every particle density $\rho_{\alpha}(x; \{z_{\gamma}\}, \beta)$ and its uniform bulk limit $\rho_{\alpha}^B(\{z_{\gamma}\}, \beta)$ in order to exactly deal with the long range of the self-energy of a charge interacting with its image inside the wall as well as with the long range of Coulomb pair interactions. (The notations $\{z_{\gamma}\}$, means that the fugacities of all species are involved.) Our reorganization of diagrams is performed in two steps. In the first step we exhibit how the screening of the bare one-body interaction with the dielectric wall may be described by resummations of "ring" subdiagrams. In the second step, we use an already known method in order to exactly handle with the screening of Coulomb pair interactions [Cor96c]. The latter exact systematic resummations produce auxiliary screened potentials ϕ_1 and ϕ_2 each of which obeys a second-order differential equation studied in Section IV.4. The technical difficulty lies in the resolution of these inhomogeneous Debye-Hückel equations whose spatial variations involve two length scales.

We consider a regime of weak coupling inside the fluid

$$\Gamma \equiv \frac{\beta e^2}{a} \ll 1 \quad (\text{IV.4})$$

but the electrostatic coupling with the dielectric wall is not necessarily weak even in the very vicinity of the wall,

$$\frac{\beta e^2}{b} \sim 1 \quad (\text{IV.5})$$

¹Apart from a minor error in the calculation of the coefficient called S_2 , his result is correct.

σ proves not to arise in the first correction to bulk quantities in the limit (IV.4). After resummation of coulombic long-range divergencies, collective screening effects operate on a scale equal to the bulk Debye length, κ_D^{-1} , with

$$\kappa_D \equiv \sqrt{4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^B} \propto \frac{\Gamma^{\frac{1}{2}}}{a} \quad (\text{IV.6})$$

The weak-coupling condition (IV.4) is equivalent to the condition

$$a^2 \ll \kappa_D^{-2} \quad (\text{IV.7})$$

At the same time, the density profile proves to be an expansion in terms not of the coupling parameter $\beta e^2/a = \Gamma$ but of

$$\varepsilon_D \equiv \frac{1}{2}\beta e^2 \kappa_D \propto \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{IV.8})$$

Thus an ε -expansion provides an expansion in powers of the square root of the density.

In the weak-coupling limit, we show that the screened potentials ϕ_1 and ϕ_2 can be expanded in powers of the ratio \tilde{l} of the two length scales βe^2 and κ_D^{-1} which controls the variations of the potential in the equation obeyed by each ϕ_i . In fact \tilde{l} coincides with ε_D in the present problem. Then a scaling analysis of Mayer diagrams allows one to obtain the small- ε_D expansion of the density profile (see Section IV.5). The latter general scheme which provides systematic expansions in \tilde{l} and ε_D can be also applied to a classical plasma near a charged dielectric or an ideally conducting wall or to a low-degenerated quantum plasma in the vicinity of a boundary with any electrostatic response. The corresponding works will be displayed elsewhere. In the problem studied in the present paper, only one diagram contributes to the first two orders in ε_D and $\rho_{\alpha}(x; \{z_{\gamma}\}, \beta)$ can be explicitly rewritten as $\rho_{\alpha}(x; \{\rho_{\gamma}^B\}, \beta)$.

Eventually, at first order in the coupling parameter ε_D , we show that the profile density takes the form :

$$\rho_{\alpha}(x) = \rho_{\alpha}^B \theta(x-b) e^{-\beta e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)} [1 - \beta e_{\alpha} \Phi(x)] \quad (\text{IV.9})$$

where the Heaviside function $\theta(u)$ – with $\theta(u) = 1$ if $u > 0$ and $\theta(u) = 0$ if $u < 0$ – describes the geometric constraint enforced by the impenetrable wall. In (IV.9) $V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)$ is a screened self-energy and $\Phi(x)$ is the electrostatic potential created by the charge density profile $\sum_{\gamma} e_{\gamma} \rho_{\gamma}(x)$. ($\Phi(x)$ is set to 0 in the bulk.) The analytic expression of $\Phi(x)$ is given in (IV.154). It decays as $\exp(-\kappa_D x)$ at large distances. $V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)$ may be written as the sum

$$V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x) = \frac{\kappa_D}{2} \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) - \frac{\Delta}{4x} \exp(-2\kappa_D x) \quad (\text{IV.10})$$

$V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)$ falls off as $\exp(-2\kappa_D x)/4x$ when x goes to infinity for all values of Δ . $(\kappa_D/2)\bar{L}$ given in (IV.101) and (IV.103) arises mainly from the geometric deformation of the screening cloud around a charge in the vicinity of the wall, while $-e_{\alpha}^2(\Delta/4x) \exp(-2\kappa_D x)$ is the part of the screened self-energy originating from the bare self-energy

$$-\frac{e_{\alpha}^2 \Delta}{4x} \quad (\text{IV.11})$$

due to the dielectric response of the wall. The second term in $V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)$ was derived for the first time in the case $\epsilon_w < 1$ from a phenomenological meanfield argument by Onsager in 1934 [OS34]. Its contribution to the density profile is crucial at short distances. When $\epsilon_w < 1$ ($\Delta < 0$) all charges are electrostatically repelled by the wall, the short-distance repulsion range b can be set to zero and the profile density vanishes exponentially fast at the contact ($x = 0$) with the wall. On the contrary, when $\epsilon_w > 1$ ($\Delta > 0$), all charges are attracted by the wall, b must be kept finite and the contact value $\rho_{\alpha w}(b)$ increases as $\exp[\Delta\beta e_\alpha^2 e^{-2\kappa_D b}/(4b)]$ when b becomes small. The expression (IV.9) of the density profiles in terms of physical quantities is a rewriting of the result directly provided by our calculation method, namely :

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B \theta(x - b) \exp \left[\Delta\beta e_\alpha^2 \frac{e^{-2\kappa_D x}}{4x} \right] \times [1 + R(\kappa_D x; \varepsilon_D, \kappa_D b)] \quad (\text{IV.12})$$

where R is of order ε_D . $R(\kappa_D x)$ decays exponentially fast at large distances over a scale κ_D^{-1} and tends to a finite value when x comes to zero. $\rho_\alpha(x)$ varies drastically over the bare-coupling scale βe^2 very close to the wall, whereas its variation at distances larger than κ_D^{-1} is scaled by the screening length κ_D^{-1} . In other words, very near the wall, $\rho_\alpha(x)$ is governed by the part of the self-energy of each particle originating from the electrostatic response of the dielectric wall, whereas the mean Coulomb interaction with other charges of the fluid modified by the impenetrable wall dominates the approach to the bulk value far away from the wall.

In Section IV.6, we display the mean-field theory which is equivalent to our exact results at first order in ε_D . The generic properties of the density profiles are investigated and interpreted in terms of the competition between three effects : the geometric repulsion from the wall, the electrostatic (repulsive or attractive) interaction due to the dielectric response of the wall and the interaction with the potential drop $\Phi(x)$ created by the electric layer itself. In particular, we exhibit how the structure of the charge density profile evolves from a double layer into a threefold layer and then into an inversed double layer when ϵ_w increases from the value $\epsilon_w = 1$. In section IV.7, we derive the profile density in a OCP and we compare our result with that of Ref. [Ala83].

IV.2 Model

IV.2.1 Potential energy

The total potential energy is the sum of the electrostatic energy U_{elect} and the short-range repulsive interaction U_{SR} . U_{elect} is equal to the sum of Coulomb pair interactions plus the sum of self-energies in the presence of the wall,

$$U_{\text{elect}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} v_w(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j) + \sum_i e_{\alpha_i}^2 V_{\text{self}}(x_i) \quad (\text{IV.13})$$

In (IV.13) e_{α_i} is the charge of particle i and

$$V_{\text{self}}(x_i) = -\Delta \frac{1}{4x_i} \quad (\text{IV.14})$$

where Δ is defined in (IV.2). (see Ref. [LE85]). The repulsion energy U_{SR} is also the sum of pair interactions plus the sum of one-body potentials created by the wall,

$$U_{\text{SR}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{\text{SR}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_i V_{\text{SR}}(x_i) \quad (\text{IV.15})$$

with

$$\exp[-\beta v_{\text{SR}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j)] = \begin{cases} 0 & \text{if } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < \sigma \\ 1 & \text{if } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > \sigma \end{cases} \quad (\text{IV.16})$$

and

$$\exp[-\beta V_{\text{SR}}(x)] = \begin{cases} 0 & \text{if } x < b \\ 1 & \text{if } x > b \end{cases} \quad (\text{IV.17})$$

We notice that in the case $\epsilon_w < 1$, $\exp(-\beta e_\alpha^2 V_{\text{self}}(x))$ vanishes when x goes to zero and V_{SR} can be omitted, i.e. b can be set to zero.

IV.2.2 Fugacity expansions

The grand partition function of the system in the semi-infinite space $x > 0$ reads

$$\Xi(\beta, \{z_\gamma\}) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \int \left[\prod_{i=1}^N d\mathcal{P}_i z_{\alpha_i} \right] e^{-\beta(U_{\text{elect}} + U_{\text{SR}})} \quad (\text{IV.18})$$

In (IV.18) the integration measure is denoted by $\int d\mathcal{P}_i \equiv \int_{x_i > 0} d\mathbf{r}_i \sum_{\alpha_i=1}^{n_s}$ and \mathcal{P}_i is the notation for (\mathbf{r}_i, α_i) . z_{α_i} has the dimension of an inverse cubed distance. The one-body interactions can be absorbed in an x -dependent fugacity

$$\bar{z}_{\alpha_i}(x_i) \equiv z_{\alpha_i} e^{-\beta[V_{\text{SR}}(x_i) + e_{\alpha_i}^2 V_{\text{self}}(x_i)]} \quad (\text{IV.19})$$

According to (IV.14) and (IV.17)

$$\bar{z}_{\alpha_i}(x_i) = z_{\alpha_i} \theta(x_i - b) e^{\Delta \beta e_{\alpha_i}^2 / (4x_i)} \quad (\text{IV.20})$$

where θ is the Heaviside function. Ξ can be written as

$$\Xi(\beta, \{z_\gamma\}) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \int \left[\prod_{i=1}^N d\mathcal{P}_i \bar{z}_{\alpha_i}(x_i) \right] e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} [v_{\text{SR}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} v_w(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j)]} \quad (\text{IV.21})$$

The particle density for species α is derived from the grand partition function through a functional derivative

$$\rho_\alpha(x; \beta, \{z_\gamma\}) = \bar{z}_\alpha(x) \left. \frac{\delta \ln \Xi(\beta, \{z_\gamma^*\})}{\delta z_\alpha^*(x)} \right|_{z_\alpha^*(x) = \bar{z}_\alpha(x)} \quad (\text{IV.22})$$

By definition of the bulk

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \rho_\alpha(x; \beta, \{z_\gamma\}) = \rho_\alpha^{\text{B}}(\beta, \{z_\gamma\}) \quad (\text{IV.23})$$

According to the survey of the existence of thermodynamic limit for Coulomb fluids [LL72], the bulk densities satisfy the local neutrality

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha b}(\beta, \{z_{\gamma}\}) = 0 \quad (\text{IV.24})$$

whatever the values of the z_{γ} 's are. In the following we will consider a weak coupling regime where the system behaves as an ideal gas at zeroth order in Γ . Besides, the particle density of species α in an ideal gas is just proportional to the fugacity z_{α} . As a consequence, we can take advantage of the freedom of choice for the z_{γ} 's exhibited in Ref. [LL72] and enforce the extra condition

$$\sum_{\gamma} e_{\gamma} z_{\gamma} = 0 \quad (\text{IV.25})$$

(IV.25) ensures that the ideal gas also satisfies (IV.24) and this provides a convenient simplification in the relation between the ρ_{γ} 's and the z_{γ} 's. We stress that the irrelevance of the value taken by one among the fugacities exists only when the wall gets no global influence charge in the presence of the Coulomb fluid. This is indeed the case when ϵ_w is finite. On the contrary, when ϵ_w is sent to infinity, the wall material is an ideal conductor which carries a global charge. The latter is exactly compensated by the net surface charge in the fluid so that it depends on the fugacities z_{γ} 's.

IV.2.3 Representation of the density profile in terms of Mayer diagrams

The fugacity-expansion (IV.21) may be expressed in terms of Mayer diagrams where a point is associated with every \mathcal{P}_i and two points are joined by at most one bond

$$f(\mathcal{P}_i, \mathcal{P}_j) = e^{-\beta(v_{\text{SR}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} v_w(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j))} - 1 \quad (\text{IV.26})$$

The relation (IV.22) and topological arguments [HMD86] lead to various diagrammatic representations for the fugacity expansion of $\rho_{\alpha, w}(x)$. In the following we will use

$$\rho_{\alpha}(x) = \bar{z}_{\alpha}(x) \exp \left[\sum_{\mathbb{G}} \frac{1}{S_{\mathbb{G}}} \int \prod_{n=1}^N [d\mathcal{P}_n \bar{z}_{\alpha_n}(x_n)] \left[\prod f \right]_{\mathbb{G}} \right] \quad (\text{IV.27})$$

In (IV.27) the sum runs over all the unlabeled and topologically different connected diagrams \mathbb{G} with one root point $\mathcal{P} \equiv (\alpha, \mathbf{r})$ (which is not integrated over) and N internal points ($N = 1, \dots, \infty$). Moreover the \mathbb{G} 's satisfy the extra constraint that the root point \mathcal{P} is not an articulation point. (\mathcal{P} is an articulation point of \mathbb{G} if \mathbb{G} is split into at least two pieces when the point \mathcal{P} is removed.) $[\prod f]_{\mathbb{G}}$ is the product of the f bonds in the diagram \mathbb{G} and $S_{\mathbb{G}}$ is the symmetry factor of \mathbb{G} , namely the number of permutations between some internal points \mathcal{P}_n that do not change the product $[\prod f]_{\mathbb{G}}$.

At large distances $v_w(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j)$ behaves as $(2/(1 + \epsilon_w))|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$ and the f bonds (IV.26) are not integrable. The divergencies in Mayer diagrams \mathbb{G} may be removed by splitting the f bonds into several auxiliary bonds f^* and by performing a reorganization of the diagrams \mathbb{G}^* made with f^* bonds. (\mathbb{G}^* diagrams have the same topological properties as \mathbb{G} diagrams.) The decomposition of f chosen for our purpose is

$$f = f^{\text{cc}} + \frac{1}{2} [f^{\text{cc}}]^2 + f_{\text{T}} \quad (\text{IV.28})$$

with

$$f^{cc}(\mathcal{P}_i, \mathcal{P}_j) \equiv -\beta e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} v_w(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j) \quad (\text{IV.29})$$

With these definitions f_T is at the border of integrability. The systematic partial resummations of diagrams \mathbb{G}^* are described in next section.

IV.3 Exact topological resummations valid for any density

IV.3.1 Step 1 : Screening of the self-energy induced by the wall

The long-range one-body interaction $e_\alpha^2 V_{\text{self}}(x)$ involved in the fugacity $\bar{z}_\alpha(x)$ turns into a short-range effective interaction when Coulomb “ring” subdiagrams are resummed. We introduce the following definitions. A Coulomb “ring” subdiagram carried by a point \mathcal{P} is either a bond $[f^{cc}]^2/2$ or a chain of bonds f^{cc} whose both ends coincide with \mathcal{P} and which contains at least two intermediate points. The value I_r of the sum of all rings attached to a point \mathcal{P} is equal to

$$I_r(x) = -\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 [(\phi_1 - v_w)(\mathbf{r}; \mathbf{r})] \quad (\text{IV.30})$$

where $-\beta e_\alpha^2 \phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is the sum of chains made of an arbitrary number of bonds f^{cc} between \mathbf{r} and \mathbf{r}' and with intermediate points \mathcal{P}_i weighted by $\bar{z}(\mathcal{P}_i)$. (1/2 is the symmetry factor of a single ring diagram.) By definition

$$-\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = f^{cc}(\mathcal{P}; \mathcal{P}') + \sum_{N=1}^{+\infty} \int \left[\prod_{i=1}^N d\mathcal{P}_i \bar{z}(\mathcal{P}_i) \right] f^{cc}(\mathcal{P}; \mathcal{P}_1) f^{cc}(\mathcal{P}_1; \mathcal{P}_2) \cdots f^{cc}(\mathcal{P}_N; \mathcal{P}') \quad (\text{IV.31})$$

According to (IV.29), the definition (IV.31) of ϕ_1 is equivalent to the integral relation

$$\phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = v_w(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \beta \sum_{\alpha} e_\alpha^2 \int d\mathbf{r}'' \bar{z}_\alpha(x'') v_w(\mathbf{r}; \mathbf{r}'') \phi_1(\mathbf{r}''; \mathbf{r}') \quad (\text{IV.32})$$

The sum of an arbitrary number of rings carried by a point \mathcal{P} is equal to $\exp I_r(\mathbf{r})$. (An analogous calculation appears in section V.B of Ref.[ACP94].)

Let us consider all diagrams \mathbb{G}^* (with weight \bar{z}) that only differ from a given diagram $\mathbb{G}^{*[0]}$ by one or more Coulomb ring subdiagrams carried by at least one point of $\mathbb{G}^{*[0]}$. Before integration over the internal points of $\mathbb{G}^{*[0]}$, the integral corresponding to such a diagram is equal to the integral associated with $\mathbb{G}^{*[0]}$ times the contributions from Coulomb rings. As a consequence, if we sum all such diagrams \mathbb{G}^* we get one diagram $\mathbb{G}^{*[1]}$ which has the same points and bonds as $\mathbb{G}^{*[0]}$ except that the weights \bar{z} are replaced by weights

$$\bar{z}^{[1]}(\mathcal{P}) = \bar{z}(\mathcal{P}) \exp \left[-\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 (\phi_1 - v_w)(\mathbf{r}; \mathbf{r}) \right] \quad (\text{IV.33})$$

where $\phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is defined in (IV.31). At the end of the first partial resummation, the diagrams \mathbb{G}^* with bonds f^{cc} , $1/2 [f^{cc}]^2$ and f_T and with weights $\bar{z}_\alpha(x)$ have been replaced by diagrams $\mathbb{G}^{*[1]}$ with the same kind of bonds but with weights $\bar{z}_\alpha^{[1]}(x)$ and an extra construction rule \mathcal{R} .

The latter one is necessary to avoid double counting. If some subdiagram $\mathbb{S}(\mathcal{P}_m)$ of $\mathbb{G}^{*[1]}$ is a ring of bonds f^{cc} with weights $\bar{z}_\alpha^{[1]}$ carried by the point \mathcal{P}_m (with weight $\bar{z}_{\alpha_m}^{[1]}(x_m)$), then after integration over intermediate points in the ring, the contribution from $\mathbb{S}(\mathcal{P}_m)$, which depends only on x_m , is factorized in the total contribution from $\mathbb{G}^{*[1]}$; rule \mathcal{R} states that the contribution from $\mathbb{S}(\mathcal{P}_m)$ is equal to its value where all its internal points have a weight $\bar{z}_\alpha^{[1]}$ minus the corresponding value where all its internal points would have a weight \bar{z}_α . Indeed the latter value is already taken into account in the weight $\bar{z}_{\alpha_m}^{[1]}(x_m)$ of the point \mathcal{P}_m , whereas a subdiagram of \mathbb{G}^* made of bonds f^{cc} but where at least one intermediate point carries another Coulomb ring does not disappear in the ring resummation process.

According to the definition (IV.19) of $\bar{z}(\mathcal{P})$ and since $V_{\text{self}}(x) = (1/2)(v_w - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r})$, (IV.33) may be written as

$$\bar{z}_\alpha^{[1]}(x) = \theta(x - b)z_\alpha \exp \left[-\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 (\phi_1 - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r}) \right] \quad (\text{IV.34})$$

As shown below in the weak coupling limit, we expect that for any finite coupling constant $(\phi_1 - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r})$ has no algebraic tail at large distances. Thus, contrary to $\bar{z}_\alpha(x)$ the screened fugacity $\bar{z}_\alpha^{[1]}(x)$ does not contain the long-range part of the self-energy induced by the electrostatic response of the wall when $\epsilon_w \neq 1$.

IV.3.2 Step 2 : Screening of pair interactions

In the second step we sum all chains of bonds f^{cc} in diagrams $\mathbb{G}^{*[1]}$. The systematic resummation process is performed as follows. We define a ‘‘Coulomb’’ point as the intermediate point of a chain of two bonds f^{cc} and which is not linked to any other point in the diagram. Such a point has a weight $\bar{z}_\alpha^{[1]}$. A so-called ‘‘prototype’’ diagram $\mathbb{P}^{[1]}$ is a diagram $\mathbb{G}^{*[1]}$ which contains no Coulomb point. We sum all diagrams $\mathbb{G}^{*[1]}$ which can be built from the same diagram \mathbb{P} by addition of at least one Coulomb point (with weight $\bar{z}_\alpha^{[1]}$) with the associated f^{cc} bonds either to form a chain with a f^{cc} bond in \mathbb{P} or to multiply a bond in \mathbb{P} . In the latter case, we use the convention according to which the diagram \mathbb{P} is the same whether the diagram $\mathbb{G}^{*[1]}$ contains a bond $(1/2)[f^{cc}]^2(\mathcal{P}_i, \mathcal{P}_j)$ or a bond $f_T(\mathcal{P}_i, \mathcal{P}_j)$ multiplied by a chain of f^{cc} bonds between \mathcal{P}_i and \mathcal{P}_j . Since the \mathbb{P} diagram may contain articulation points, the resummation produces two effects.

First, we sum all diagrams $\mathbb{G}^{*[1]}$ that differ from \mathbb{P} by a ring of bonds f^{cc} with at least one intermediate point with weight $\bar{z}_\alpha^{[1]}$. As in the reorganization of diagrams performed in step 1, this process leads to a renormalization of the fugacity by an exponential factor analogous to (IV.33) with an extra subtraction arising from the construction rule \mathcal{R} for $\mathbb{G}^{*[1]}$ diagrams. The resummed fugacity reads

$$\bar{z}_\alpha^{[2]}(x) = \bar{z}_\alpha^{[1]}(x) \exp \left\{ -\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 [(\phi_2 - v_w)(\mathbf{r}; \mathbf{r}) - (\phi_1 - v_w)(\mathbf{r}; \mathbf{r})] \right\} \quad (\text{IV.35})$$

where ϕ_2 is defined by the integral equation (IV.32) with $\bar{z}_\alpha(x)$ replaced by $\bar{z}_\alpha^{[1]}(x)$. According to (IV.33) and (IV.20), the expression of $\bar{z}_\alpha^{[2]}(x)$ is similar to (IV.34)

$$\bar{z}_\alpha^{[2]}(x) = \theta(x - b)z_\alpha \exp \left[-\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 (\phi_2 - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r}) \right] \quad (\text{IV.36})$$

The second effect is a renormalization of the f^* bonds in the final diagrams \mathbb{P} . The summation operates for each pair of points in \mathbb{P} independently. (See for instance [ACP94] for

similar topological considerations.) The sum of all possible single chains made of f^{cc} bonds and whose intermediate points carry weights $\bar{z}^{[1]}$ is

$$F^{cc}(\mathcal{P}; \mathcal{P}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi_2(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \quad (\text{IV.37})$$

The sum of the bond $(1/2) [f^{cc}]^2(\mathcal{P}; \mathcal{P}')$ and of all subdiagrams made of the product of a Coulomb chain (possibly made of only one bond $f^{cc}(\mathcal{P}; \mathcal{P}')$) and a Coulomb chain with at least one intermediate point linking \mathcal{P} to \mathcal{P}' is merely

$$\frac{1}{2} [F^{cc}]^2(\mathcal{P}; \mathcal{P}') \quad (\text{IV.38})$$

The sum of the bond $f_T(\mathcal{P}; \mathcal{P}')$, its product by at least one Coulomb chain with at least one intermediate point, and the product of at least three Coulomb chains, one of which at least contains one intermediate point leads to the simple resummed bond (see Ref. [Mee58] and [Cor96c])

$$F_{\text{RT}} \equiv e^{-\beta v_{\text{SR}} + F^{cc}} - 1 - F^{cc} - \frac{1}{2} [F^{cc}]^2 \quad (\text{IV.39})$$

The diagrams \mathbb{P} are made of bonds F^{cc} , $(1/2) [F^{cc}]^2$, and F_{RT} with at most one bond between two points and the following rules. A point – different from the root point – which carries only two bonds F^{cc} has a weight $\bar{z}_\alpha^{[2]} - \bar{z}_\alpha^{[1]}$ (\mathcal{R}_1). A point – different from the root point – which is linked only to a $(1/2) [F^{cc}]^2$ bond has also a weight $\bar{z}_\alpha^{[2]} - \bar{z}_\alpha^{[1]}$ (\mathcal{R}_2). The rules \mathcal{R}_1 and \mathcal{R}_2 arise from the definition of the Coulomb points which disappear in the resummation process and from rule \mathcal{R} of the first step of the resummations. All other points have a weight $\bar{z}_\alpha^{[2]}$. For instance, the diagrammatic representation of $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ in terms of \mathbb{P} diagrams starts as

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \bar{z}_\alpha^{[2]}(x) \exp \left\{ \sum_\gamma \int d\mathbf{r}' \bar{z}_\gamma^{[2]}(x') [F^{cc} + F_{\text{RT}}](\mathcal{P}; \mathcal{P}') + \sum_\gamma \int d\mathbf{r}' [\bar{z}_\gamma^{[2]}(x') - \bar{z}_\gamma^{[1]}(x')] \frac{1}{2} [F^{cc}(\mathcal{P}; \mathcal{P}')]^2 + \dots \right\} \quad (\text{IV.40})$$

The diagrams in dots contain more than one internal point.

IV.4 Screened potentials

IV.4.1 Partial derivative equations

The screened potential ϕ_2 , as well as the other auxiliary object ϕ_1 , are defined through integral equations (IV.32). Since v_w is a solution of Poisson equation (IV.1), (IV.32) is equivalent to a set of local equations. For $x' > 0$, the latter ones read

$$\begin{cases} \Delta_{\mathbf{r}} \phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \bar{\kappa}_1^2(x) \phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = -4\pi \delta(\mathbf{r}; \mathbf{r}') & \text{if } x > 0 \\ \Delta_{\mathbf{r}} \phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 0 & \text{if } x < 0 \end{cases} \quad (\text{IV.41})$$

with

$$\bar{\kappa}_1^2(x) \equiv 4\pi\beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \bar{z}_\alpha(x) \quad (\text{IV.42})$$

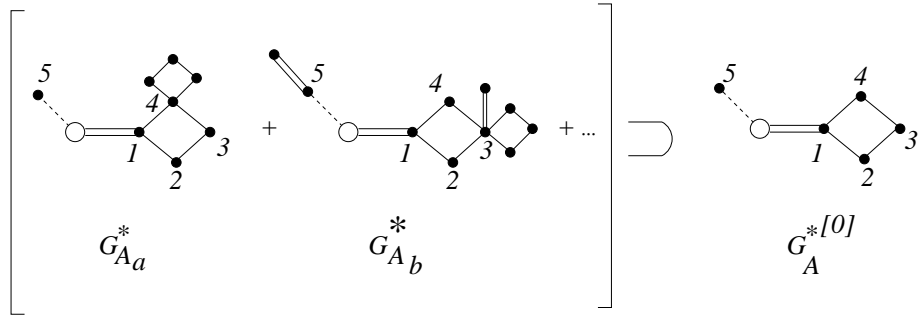


Figure IV.1: Step-1 for resummations. G_{Aa}^* and G_{Ab}^* are two diagrams that only differ from $G_A^{*[0]}$ by ring subdiagrams. Labels are attached to points which are common to all diagrams. Each point \mathcal{P}_i carries a weight $\bar{z}(\mathcal{P}_i)$. A bond f^{cc} is drawn as a solid line, a bond $(1/2)[f^{cc}]^2$ as a double solid line and a bond f_T as a dashed line. The subdiagram $\mathbb{S}(\mathcal{P}_1)$ made of points $\mathcal{P}_2, \mathcal{P}_3, \mathcal{P}_4$ exists in $G_A^{*[0]}$ of Fig. IV.1 because at least one of the latter points carries a ring in diagrams G_{Aa}^* and G_{Ab}^* .

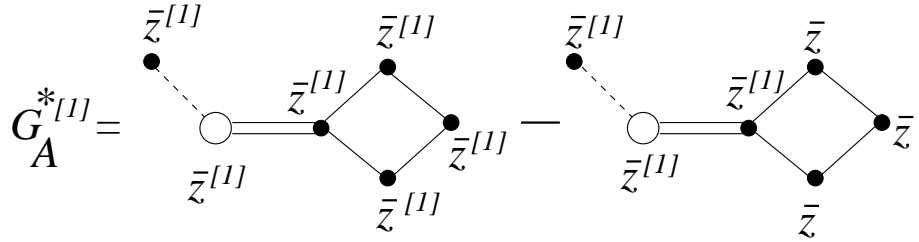


Figure IV.2: Example for rule \mathcal{R} after step-1 resummations. After ring summations, G_{Aa}^* and G_{Ab}^* contribute to $G_A^{*[1]}$, whereas the subdiagram $\mathbb{S}(\mathcal{P}_1)$ in $G_A^{*[0]}$ disappears and $G_A^{*[0]}$ contributes to another $G^{*[1]}$. As a result the value of $G_A^{*[1]}$ is equal to an integral where all bonds are the same as in $G^{*[0]}$ but where all weights $\bar{z}(\mathcal{P}_i)$ have been replaced by $\bar{z}^{[1]}(\mathcal{P}_i)$ minus the value of the integral corresponding to $G_A^{*[0]}$ where all weights are $\bar{z}(\mathcal{P}_i)$.

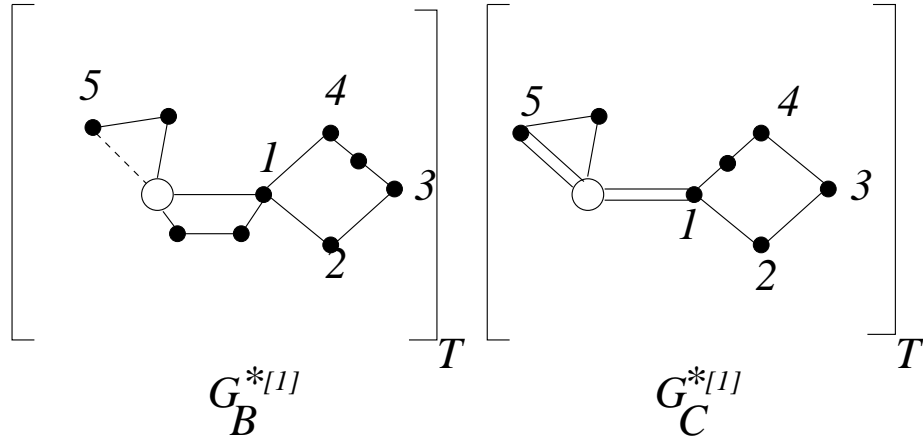


Figure IV.3: Step-2 for resummations. $G_B^{*[1]}$ and $G_C^{*[1]}$ are two $G^{*[1]}$ diagrams which correspond to the same prototype diagram \mathbb{P} as the diagram $G_A^{*[1]}$ in Fig. IV.2. The brackets with an index T indicate that the diagrams $G^{*[1]}$ must be calculated with the weights and the subtraction (rule \mathcal{R}) displayed in Fig. IV.2

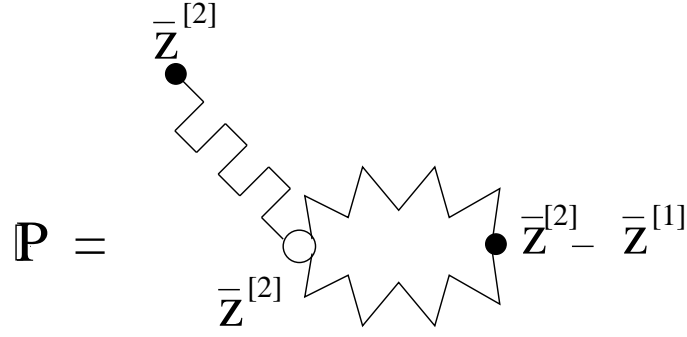


Figure IV.4: Diagram \mathbb{P} corresponding to $G_A^{*[1]}$, $G_B^{*[1]}$ and $G_C^{*[1]}$ after step-2 resummation. The crenelated line is a bond F_{RT} , while the double wavyline corresponds to a bond $(1/2) [F^{\text{cc}}]^2$. The rule \mathcal{R}_2 is illustrated in the present example.

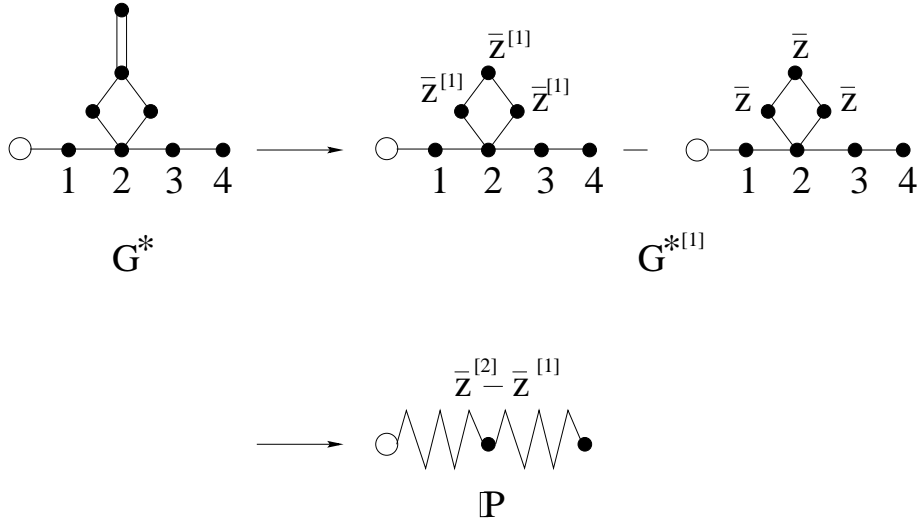


Figure IV.5: Example for rule \mathcal{R}_1 . Diagram G^* contributes to the value of diagram $G^{*[1]}$ after step-1 resummations. The value of $G^{*[1]}$ is determined by rule \mathcal{R} . After step-2 resummations $G^{*[1]}$ contributes to diagram \mathbb{P} , whose value is given by rule \mathcal{R}_1 . A single wavy line denotes a bond F^{cc} .

Since the operator $[\Delta_{\mathbf{r}} - \overline{\kappa_1^2}(x)]$ is self-adjoint, the real function $\phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is symmetric under exchange of its arguments when \mathbf{r} and \mathbf{r}' are in the same region

$$\phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \phi_1(\mathbf{r}'; \mathbf{r}) \quad (\text{IV.43})$$

Moreover, the invariance of the system under translations in directions parallel to the plane interface implies that

$$\phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \phi_1(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') \quad (\text{IV.44})$$

where \mathbf{y} is the projection of \mathbf{r} onto the plane perpendicular to the x -axis. According to its definition (IV.31), ϕ_1 is real and obeys the same boundary conditions as the electrostatic potential v_w : ϕ_1 is continuous in all space,

$$\lim_{x \rightarrow 0^-} \epsilon_w \frac{\partial \phi_1}{\partial x}(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\partial \phi_1}{\partial x}(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') \quad (\text{IV.45})$$

Since $\overline{\kappa_1^2}(x)$ contains a Heaviside distribution at $x = b$ but no Dirac distribution, the derivative of $\phi_1(x, x'; \mathbf{y} - \mathbf{y}')$ is continuous at $x = b$. Moreover $\phi_1(x, x'; \mathbf{y} - \mathbf{y}')$ tends to zero when x goes to $+\infty$ or $-\infty$. All previous properties are also true for $\phi_2(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ with the only difference

$$\overline{\kappa_2^2}(x) \equiv 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \overline{z}_{\alpha}^{[1]}(x) \quad (\text{IV.46})$$

IV.4.2 Scaling property

A Fourier transform allows one to change the system of partial derivative equations (IV.41) for each $\phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ (with $j = 1, 2$) into a system of one-dimensional differential equations with respect to x (for $x' > 0$),

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - (1 + \mathbf{q}^2) - U_j(\tilde{x}) \right] \tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}) = -4\pi\delta(\tilde{x} - \tilde{x}') \quad \text{if } b < x \quad (\text{IV.47a})$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \mathbf{q}^2 \right] \tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}) = -4\pi\delta(\tilde{x} - \tilde{x}') \quad \text{if } 0 < x < b \quad (\text{IV.47b})$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \mathbf{q}^2 \right] \tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}) = 0 \quad \text{if } x < 0 \quad (\text{IV.47c})$$

In (IV.47) we have introduced the dimensionless variable $\tilde{x} = \kappa_j x$ with

$$\kappa_1 \equiv \sqrt{4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha}} \quad (\text{IV.48})$$

$$\kappa_2 \equiv \sqrt{4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} e^{\varepsilon_{\alpha}}} \quad (\text{IV.49})$$

$$\varepsilon_{\alpha} \equiv \frac{1}{2}\beta e_{\alpha}^2 \kappa_1 \quad (\text{IV.50})$$

and the dimensionless Fourier transform

$$\tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}) = \kappa_j \phi_j(x, x', \kappa_j \mathbf{q}) \quad (\text{IV.51})$$

with $\phi_j(x, x', \kappa_j \mathbf{q}) \equiv \int d\mathbf{y} \exp[i\kappa_j \mathbf{q} \cdot \mathbf{y}] \phi_j(x, x'; \mathbf{y})$. According to (IV.20) and (IV.42), for $\tilde{x} = \kappa_1 x$

$$U_1(\tilde{x}) = \frac{4\pi\beta}{\kappa_1^2} \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} (e^{\Delta\varepsilon_{\alpha}/(2\tilde{x})} - 1) \quad (\text{IV.52})$$

while, according to (IV.34) and (IV.46), for $\tilde{x} = \kappa_2 x$

$$U_2(\tilde{x}) = \frac{4\pi\beta}{\kappa_2^2} \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} \left[e^{-(1/2)\beta e_{\alpha}^2 (\phi_1 - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r})} - e^{\varepsilon_{\alpha}} \right] \quad (\text{IV.53})$$

When x goes to ∞ , ϕ_1 tends to the bulk value ϕ_{1b} which is the solution of

$$[\Delta_{\mathbf{r}} - \kappa_1^2] \phi_{1b}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{IV.54})$$

for all \mathbf{r} 's. As rederived below,

$$\phi_{1b}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \kappa_1 \tilde{\phi}_b(\kappa_1 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (\text{IV.55})$$

with

$$\tilde{\phi}_b(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}') = \frac{e^{-|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|}}{|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|} \quad (\text{IV.56})$$

As a consequence,

$$(\phi_{1b} - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = -\kappa_1 \quad (\text{IV.57})$$

and the definitions (IV.52) and (IV.53) ensure that

$$\lim_{\tilde{x} \rightarrow +\infty} U_j(\tilde{x}) = 0 \quad (\text{IV.58})$$

The boundary conditions for $\tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q})$ are the same as for $\phi_j(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}')$. (See (IV.45).) Moreover, since $\kappa_2 \equiv \kappa_2(\kappa_1, \varepsilon)$ a mere scaling analysis of (IV.47) shows that

$$\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_j, \beta e^2, b, \Delta) = \kappa_j \tilde{\phi}_j(\kappa_j \mathbf{r}, \kappa_j \mathbf{r}'; \varepsilon, \kappa_j b, \Delta) \quad (\text{IV.59})$$

where e^2 ($\varepsilon \equiv (1/2)\kappa_1 \beta e^2$) is the generic notation for the e_{α}^2 's (ε_{α} 's).

IV.4.3 General solutions

In the following only the value of $\phi_j(x, x'; \mathbf{y} - \mathbf{y}')$ for $x' > b$ will be involved and (IV.47b) becomes an homogeneous equation as (IV.47c). The simple general solutions of the latter equations that satisfy boundary conditions take the form

$$\tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}) = \begin{cases} B_j(\tilde{x}'; q; \tilde{b}) (1 - \Delta) e^{q\tilde{x}} & \text{if } x < 0 \\ B_j(\tilde{x}'; q; \tilde{b}) [e^{q\tilde{x}} + \Delta e^{-q\tilde{x}}] & \text{if } 0 < x < b \end{cases} \quad (\text{IV.60})$$

where $q \equiv |\mathbf{q}|$. The general solution of (IV.47a) is the sum of a particular solution $\tilde{\phi}_j^*(\tilde{x}, \tilde{x}', q)$ and the general solution h_j of the corresponding homogeneous equation

$$\frac{d^2 h_j}{d\tilde{x}^2}(\tilde{x}; q) + [E_q - U_j(\tilde{x})] h_j(\tilde{x}; q) = 0 \quad (\text{IV.61})$$

with $E_q \equiv -(1 + \mathbf{q}^2)$. We look for a solution h_j^+ (h_j^-) which vanishes (blows up) at large positive x ,

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} h_j^\pm(\tilde{x}, \mathbf{q}) = 0 \quad (\text{IV.62})$$

Since the $U_j(\tilde{x})$'s vanish when \tilde{x} goes to $+\infty$, then, for any given positive number $\eta > 0$ there exists some $x_{q,\eta}$ such that for all $x > x_{q,\eta}$: $E_q - U_j(\tilde{x}) \leq -|E_q| + \eta$. As a consequence (see Ref.[Mes58]) there exists one particular solution $h_j^{+*}(\tilde{x}; q)$ (with a particular multiplicative constant) which tends to zero when x goes to $+\infty$ at least as fast as $\exp \left[-\tilde{x} \sqrt{|E_q| - \eta} \right]$,

$$\forall \tilde{x} \geq \tilde{x}_{q,\eta} \quad |h_j^{+*}(\tilde{x}; \mathbf{q})| \leq \exp \left[-\tilde{x} \sqrt{|E_q| - \eta} \right] \quad (\text{IV.63})$$

whereas all other solutions grow to infinity at least as fast as $\exp \left[\tilde{x} \sqrt{|E_q| - \eta} \right]$. Let call $h_j^{-*}(\tilde{x}; \mathbf{q})$ such a particular solution which diverges when \tilde{x} goes to $+\infty$. Henceforth (see for instance [Zwi89]) a particular solution of (IV.47a) for $x > 0$ is just

$$\tilde{\phi}_j^*(\tilde{x}, \tilde{x}', q) \equiv -\frac{4\pi}{W_{j,q}} h_j^{-*}(\inf(\tilde{x}, \tilde{x}')) h_j^{+*}(\sup(\tilde{x}, \tilde{x}')) \quad (\text{IV.64})$$

where the Wronskien $W_{j,q} \equiv h_j^{-*}(\tilde{x})(dh_j^{+*}(\tilde{x})/d\tilde{x}) - h_j^{+*}(\tilde{x})(dh_j^{-*}(\tilde{x})/d\tilde{x})$ is independent from \tilde{x} because $d^2/d\tilde{x}^2 + [E_q - U_j(\tilde{x})]$ is a self-adjoint operator.

Finally, a generic solution of (IV.47a) which vanishes when x goes to $+\infty$ takes the form

$$\tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}_j) = \tilde{\phi}_j^*(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}) + A(\tilde{x}'; \mathbf{q}, \tilde{b}_j) h_j^{+*}(\tilde{x}; \mathbf{q}) \quad \text{for } b < x \quad (\text{IV.65})$$

with $\tilde{b}_j \equiv \kappa_j b$. Moreover the symmetry property (IV.43) implies that the solution of (IV.47a) with adequate boundary conditions at $+\infty$ may be written as

$$\tilde{\phi}_j(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}_j) = \tilde{\phi}_j^*(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}) + Z(\mathbf{q}, \tilde{b}_j) h_j^{+*}(\tilde{x}) h_j^{+*}(\tilde{x}') \quad (\text{IV.66})$$

for $b < x$ and $b < x'$. The coefficient $Z(\mathbf{q}, \tilde{b})$ is determined by the continuity relations at $\tilde{x} = \tilde{b}_j$ and $\tilde{x} = 0$ with the solutions (IV.60) for $0 < x < b$ and $x < 0$.

IV.4.4 Exact solutions for ϕ_1 in two special cases

An exact analytic expression – derived from the general method in Section IV.4.2 – exists for the screened potential ϕ_1 in two cases. The first one corresponds to $\Delta = 0$ so that the wall has no electrostatic response for any strength ε of the Coulomb coupling inside the fluid. The second situation is the strict limit $\varepsilon = 0$ for $\Delta \neq 0$. Indeed, in both situations $U_1 = 0$ (so that $H_1^\pm = 0$) and when $x' > b$ $\tilde{\phi}_1$ is the solution $\tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', q; \tilde{b}, \Delta)$ of

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - (1 + \mathbf{q}^2) \right] \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta) = -4\pi\delta(\tilde{x} - \tilde{x}') \quad \text{if } b < x \quad (\text{IV.67a})$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \mathbf{q}^2 \right] \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta) = 0 \quad \text{if } x < b \quad (\text{IV.67b})$$

In the following we use the notation \tilde{b} for $\kappa_1 b$ and introduce \tilde{b}_j only when we consider both $\kappa_1 b$ and $\kappa_2 b$.

When $\Delta = 0$, for any coupling constant ε

$$\tilde{\phi}_1(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \varepsilon, \tilde{b}, \Delta = 0) = \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta = 0) \quad (\text{IV.68})$$

and $\tilde{\phi}_1$ has no special property at $x = 0$. (According to (IV.45), $\tilde{\phi}_1$ and $\partial\tilde{\phi}_1/\partial\tilde{x}$ are continuous at the crossing of the wall.) In fact, up to a translation of its argument x equal to b , $\tilde{\phi}_1$ is defined as the Poisson-Boltzmann meanfield potential ϕ in the case of a multicomponent plasma in the vicinity of a plain hard wall ($\Delta = 0$) located at $x = 0$. Such a wall exerts only a geometric constraint without any electrostatic attraction : there is no need for introducing the hard-core repulsion V_{SR} (IV.17) involved in our generic model, so that b could be set to zero in this particular case. (We recall that at leading order in ε , the correlation (or Ursell) function of charges with a hard-core diameter σ is just equal to $-\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi(x, x; \mathbf{y} - \mathbf{y}'; \Delta = 0)$ and does not involve σ [Jan82a].) As recalled in (IV.66) ϕ_1 may be written as the sum

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}^{(0)}(x, x'; \kappa_1 \mathbf{q}; \tilde{b}; \Delta = 0) = & \tilde{\phi}_b(\kappa_1(x - x'), \mathbf{q}) \\ & + \tilde{h}_{HW}^+(\tilde{x} + \tilde{x}' - 2\tilde{b}; \kappa_1 \mathbf{q}) \end{aligned} \quad (\text{IV.69})$$

(c.f. Ref. [Jan82a, UI79]) where $\tilde{\phi}_b$ is a particular solution of (IV.67) which is chosen to be its bulk value,

$$\tilde{\phi}_b(\tilde{x} - \tilde{x}', \mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\sqrt{1+q^2}} e^{-|\tilde{x}-\tilde{x}'|\sqrt{1+q^2}} \quad (\text{IV.70})$$

and \tilde{h}_{HW}^{+*} is a solution of the associated homogeneous equation which vanishes when x goes to $+\infty$ and whose coefficient is entirely determined by the boundary conditions at the interface,

$$\tilde{h}_{HW}^+(\tilde{x} + \tilde{x}' - 2\tilde{b}, \mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\sqrt{1+q^2}} \frac{\sqrt{1+q^2} - |\mathbf{q}|}{\sqrt{1+q^2} + |\mathbf{q}|} e^{-(\tilde{x}+\tilde{x}'-2\tilde{b})\sqrt{1+q^2}} \quad (\text{IV.71})$$

However $\phi_2(\Delta = 0)$ cannot be calculated explicitly, because $U_2(\tilde{x}) \neq 0$ according to (IV.53) and (IV.69).

When $\Delta \neq 0$, the electrostatic response of the wall disappears in the limit $\varepsilon = 0$ for \tilde{b} fixed,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{\phi}_1(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \varepsilon, \tilde{b}, \Delta) = \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta) \quad (\text{IV.72})$$

where

$$\tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q}; \tilde{b}; \Delta) = \tilde{\phi}_b(|\tilde{x} - \tilde{x}'|; \mathbf{q}) + Z(\mathbf{q}; \tilde{b}; \Delta) \tilde{h}_{HW}^+(\tilde{x} + \tilde{x}' - 2\tilde{b}; \mathbf{q}) \quad (\text{IV.73})$$

Z is a renormalization factor arising from continuity conditions at $x = b$ when $\Delta \neq 0$,

$$Z(\mathbf{q}; \tilde{b}; \Delta) \equiv \frac{1 - \Delta e^{-2q\tilde{b}} \left[\sqrt{1+q^2} + |\mathbf{q}| \right]^2}{1 - \Delta e^{-2q\tilde{b}} \left[\sqrt{1+q^2} - |\mathbf{q}| \right]^2} \quad (\text{IV.74})$$

IV.4.5 General equivalent integral equations

According to section IV.4.3 the determination of a screened potential ϕ is equivalent to solving the homogeneous equation (IV.61). The asymptotic equation at large distances associated with (IV.61) has two exact linearly independent solutions $A_{\pm} \exp \left[\mp \tilde{x} \sqrt{1+q^2} \right]$ which either vanishes or diverges when \tilde{x} tends to $+\infty$. Thus, in the following $h_j^{\pm*}$ will be looked for under the form

$$h_j^{\pm*}(\tilde{x}; q, \tilde{b}) = e^{\mp \tilde{x} \sqrt{1+q^2}} \left[1 + H_j^{\pm*}(\tilde{x}; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b}) \right] \quad (\text{IV.75})$$

$h_j^{\pm*}$ is defined up to a multiplicative constant. For convenience sake, we choose the particular solution such that $h_j^{\pm*}(\tilde{b}; q, \tilde{b}) = \exp \left(\mp \tilde{b} \sqrt{1+q^2} \right)$.

When $U_j(\tilde{x})$ vanishes at large distances at least as fast as $1/\tilde{x}$, we show in Appendix IV.8 that $H_j^{+*}(\tilde{x})$ is the only solution of the integral equation

$$H_j^{+*}(\tilde{x}) = -\mathcal{L}_{U_j} \left[1 + H_j^{+*}; 2\sqrt{1+q^2}, \tilde{b} \right] (\tilde{x}) \quad (\text{IV.76})$$

where \mathcal{L}_{U_j} is a linear operator operating on a function f as

$$\mathcal{L}_{U_j} \left[f; \gamma, \tilde{b} \right] (\tilde{x}) \equiv \int_{\tilde{b}}^{\tilde{x}} dv e^{\gamma v} \int_v^{+\infty} dt e^{-\gamma t} U_j(t) f(t) \quad (\text{IV.77})$$

As it is the case for Dyson equation, the solution H_j^{+*} of (IV.76), denoted by H_{U_j} in the following, can be written as the formal series

$$H_j^{+*} = H_{U_j} \equiv -\mathcal{L}_{U_j}[1] + \mathcal{L}_{U_j} [\mathcal{L}_{U_j}[1]] - \mathcal{L}_{U_j} [\mathcal{L}_{U_j} [\mathcal{L}_{U_j}[1]]] + \dots \quad (\text{IV.78})$$

For the sake of conciseness we have omitted the dependence upon the parameters $\gamma = 2\sqrt{1+q^2}$ and \tilde{b} in (IV.78).

We notice that, similarly, the function h_j^{-*} which explodes exponentially fast when x tends to $+\infty$ and which is equal to $\exp[\tilde{b}\sqrt{1+q^2}]$ at $\tilde{x} = \tilde{b}$ corresponds to a $H_j^{-*}(u; q)$ which obeys the integral equation

$$H_j^{-*}(u; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b}) = \int_{\tilde{b}}^u dv e^{-2v\sqrt{1+q^2}} \int_{\tilde{b}}^v dt e^{2t\sqrt{1+q^2}} U_j(t) \times \left[1 + H_j^{-*}(t; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b}) \right] \quad (\text{IV.79})$$

A series similar to (IV.78) can be written for H_j^- .

IV.4.6 Structure of the ε -expansions of screened potentials

The structure of the ε -expansions of ϕ_1 and ϕ_2 can be investigated by means of the series representation (IV.78) for the intermediate object H_{U_j} combined with bounds upon U_j . First we consider $U_1(\tilde{x})$ defined in (IV.52),

$$U_1(\tilde{x}) = \sum_{\alpha} u_{1\alpha} \left(e^{\frac{\Delta \varepsilon_{\alpha}}{2\tilde{x}}} - 1 \right) \quad (\text{IV.80})$$

with $u_{1\alpha} \equiv 4\pi\beta e_\alpha^2 z_\alpha / \kappa_1^2$. As shown in subsection IV.9.1

$$|U_1(\tilde{x})| \leq \frac{|\Delta|}{2} \left(\sum_{\alpha} u_{1\alpha} \varepsilon_{\alpha} \right) \frac{1}{\tilde{x}} \quad \text{if } \Delta < 0 \quad (\text{IV.81})$$

$$|U_1(\tilde{x})| \leq \frac{\Delta}{2} \left(\sum_{\alpha} u_{1\alpha} \varepsilon_{\alpha} e^{\frac{\Delta \varepsilon_{\alpha}}{2b}} \right) \frac{1}{\tilde{x}} \quad \text{if } \Delta > 0 \quad (\text{IV.82})$$

The result of the ε -expansion for the solutions $h_1^{\pm*}$ of the homogeneous equation (IV.75) proves to be very simple at first order in ε , as shown in Appendix B. The term of order ε in the ε -expansion of $h_1^{\pm*}$ coincides with the corresponding term in the ε -expansion of the solution of the equation (IV.47a) where U_1 is replaced by its linearized value U_1^{lin}

$$U_1^{\text{lin}}(\tilde{x}) \equiv \left(\sum_{\alpha} u_{1\alpha} \varepsilon_{\alpha} \right) \frac{\Delta}{2\tilde{x}} \quad (\text{IV.83})$$

(We stress that such a coincidence is no longer valid at higher orders in ε .) More precisely :

$$h_1^{+*}(\tilde{x}; q, \tilde{b}) = e^{-\tilde{x}\sqrt{1+q^2}} \left[1 + \int_{\tilde{b}}^{\tilde{x}} dv e^{2v\sqrt{1+q^2}} \int_v^{+\infty} dt e^{-2t\sqrt{1+q^2}} U_1^{\text{lin}}(t; \varepsilon) \right] + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.84})$$

where ε is a symbolic notation for the dependence on the ε_{α} 's. The double integral involving $U_1^{\text{lin}}(t; \varepsilon)$ in (IV.84) is proportional to ε , while $\mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2)$ is equal to ε^2 times a function $f(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})$ which decays exponentially fast over the lengthscale $\sqrt{1+q^2}$ and which is bounded for all $x > b$ by a function of \tilde{b} and ε/\tilde{b} . The function $f(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})$ may contain powers of $\tilde{x}^{p(\varepsilon)}$ (with $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} p(\varepsilon) = 0$) times an exponential of $-\tilde{x}\sqrt{1+q^2}$, as it is the case for the exact solution of the equation (IV.61) where $U_1(\tilde{x})$ is replaced by $U_1^{\text{lin}}(\tilde{x})$ (see (IV.231)).

We point out that the correction of order ε in $h_j^{+*}(\tilde{x}; \mathbf{q}, \tilde{b})$ is a function of \tilde{x} only, whereas the higher-order corrections are functions which vary on both scales 1 and ε :

$$h_1^{+*}(\tilde{x}) = h_1^{(0)+}(\tilde{x}) + \varepsilon h_1^{(1)+}(\tilde{x}) + \varepsilon^2 h_1^{(2)+}(\tilde{x}) + \left(\tilde{x}, \frac{\tilde{x}}{\varepsilon} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \quad (\text{IV.85})$$

This property ensures that the zeroth order term in the ε -expansion of the derivative $\partial h_1^{+*}/\partial \tilde{x}$ depends only on the corresponding term in the ε -expansion of h_1^{+*} , whereas the first-order term involves the derivatives of both the first and second corrections to h_1^{+*} ,

$$\frac{\partial h_1^{+*}}{\partial \tilde{x}} = \frac{dh_1^{(0)+}(\tilde{x})}{d\tilde{x}} + \varepsilon \left[\frac{dh_1^{(1)+}(\tilde{x})}{d\tilde{x}} + \frac{\partial h_1^{(2)+}(\tilde{x}, u)}{\partial u} \Big|_{u=\tilde{x}/\varepsilon} \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.86})$$

According to (IV.79), results similar to (IV.84) and (IV.85) also hold for $h_1^{-*}(\tilde{x})$.

Finally, we turn to the ε -expansion for the screened potential ϕ_1 . ϕ_1 is calculated from the $h_1^{\pm*}$'s by using the expression (IV.66) valid for $x > b$ together with the continuity relations (IV.45) involving the solutions (IV.60) in the region $x < b$. As a consequence of (IV.86), at leading order in ε , the continuity relation (IV.45) for the derivative $\partial \phi_1 / \partial \tilde{x}$ involves only the $h_1^{(0)\pm}$'s and their derivatives $dh_1^{(0)\pm} / d\tilde{x}$. Therefore, the leading term $\tilde{\phi}_1^{(0)}$ in the ε -expansion

of ϕ_1 is entirely determined by the functions $h_1^{(0)+}$ and $h_1^{(0)-}$ (and not by functions which appear at higher orders in the ε -expansions of the $h_1^{*\pm}$'s) and it coincides with $\tilde{\phi}^{(0)}$ given in (IV.83),

$$\phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\kappa_1} \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_1 \mathbf{r}, \kappa_1 \mathbf{r}'; \kappa_1 b, \Delta) + \frac{1}{\kappa_1} \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon) \quad (\text{IV.87})$$

As a consequence of (IV.87)

$$-\frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 [\phi_1 - \phi_b](\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \quad (\text{IV.88})$$

where $F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})$ is a continuous function of \tilde{x} in the interval $b \leq \tilde{x} < \infty$ which decays exponentially fast (with possible multiplicative powers $x^{p(\varepsilon)}$) over a typical length 1 when \tilde{x} goes to $+\infty$. $F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})$ is integrable when \tilde{x} goes to $+\infty$ even when ε vanishes, and may be bounded as follows,

$$\left| F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \right| \leq M_F(\varepsilon/\tilde{b}) g(\tilde{x}) \quad \forall \tilde{x} \geq \tilde{b} \quad (\text{IV.89})$$

where $M_F(\varepsilon/\tilde{b})$ is the upper bound of F for $\tilde{x} > \tilde{b}$ and $g(\tilde{x})$ is continuous and integrable in the interval $[\tilde{b}, +\infty[$.

From the previous result, we get the structure of $U_2(\tilde{x})$ given in (IV.53). For $\tilde{x} = \kappa_2 x$

$$U_2(\tilde{x}) = \sum_{\alpha} u_{2\alpha} \left[e^{\varepsilon_\alpha F(\tilde{x}(\kappa_1/\kappa_2); \varepsilon, \tilde{b})} - 1 \right] \quad (\text{IV.90})$$

with $u_{2\alpha} \equiv 4\pi\beta e_\alpha^2 z_\alpha \exp(\varepsilon_\alpha)/\kappa_2^2$. We show in Appendix IV.9 that, as it is the case for U_1 , the first terms in the ε -expansion of h_2^{+*} are given by (IV.84) where $U_1^{\text{lin}}(\tilde{x})$ is replaced by

$$U_2^{\text{lin}}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) = \sum_{\alpha} u_{2\alpha} \varepsilon_\alpha F(\tilde{x}\kappa_1/\kappa_2; \varepsilon, \tilde{b}) \quad (\text{IV.91})$$

The double integral involving $U_2^{\text{lin}}(t; \varepsilon, \tilde{b})$ in (IV.84) is not merely proportional to ε . According to definitions (IV.48) and (IV.49)

$$\kappa_2 = \kappa_1 [1 + \mathcal{O}(\varepsilon)] \quad (\text{IV.92})$$

and the properties of the double integral at stake imply that the first two terms in the ε -expansion of h_2^{+*} are given by (IV.84) where U_2^{lin} is replaced by

$$\left(\sum_{\alpha} u_{2\alpha} \varepsilon_\alpha \right) F(\tilde{x}; \varepsilon = 0, \tilde{b}) \quad (\text{IV.93})$$

Subsequently, all properties derived from (IV.84) also hold for h_2^{+*} .

Eventually, the main result of the previous perturbative analysis is that, at leading order in ε , ϕ_1 and ϕ_2 coincide with the same function $\phi^{(0)}$ apart from a scaling dependence upon either κ_1 or κ_2

$$\phi_j(x, x', \kappa_j \mathbf{q}; \varepsilon, \kappa_j b, \Delta) = \frac{1}{\kappa_j} \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_j x, \kappa_j x', \mathbf{q}; \kappa_j b, \Delta) + \frac{1}{\kappa_j} \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon) \quad (\text{IV.94})$$

In (IV.94) $\mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon)$ denotes a function of the variable x which satisfies two properties. First it decays exponentially fast over the scale κ_j in the sense that it falls off as $\exp(-\kappa_j x \sqrt{1+q^2})$ times a function which may increase as $x^{p(\varepsilon)}$ with $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} p(\varepsilon) = 0$. Second, $\mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon)$ remains bounded by ε times a function of $\varepsilon/(\kappa_1 b) \propto \beta e^2/b$ for all $x > b$, even if $\mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon)$ may drastically vary over the scale $\varepsilon \kappa_j \sim \beta e^2 \ll \kappa_j$.

As shown in next section, because of the neutrality constraint (IV.25), the explicit value of the correction of order ε in ϕ_2 happens not to appear in the first correction to the density profile. (Only some properties of it must be known in order to settle that it really does not contribute to the density profile at order ε). The latter result may be viewed as a consequence of the following property, already used in Ref. [Gue70]. According to the first equation of the BGY hierarchy, the first-order correction induced by Coulomb interactions in the density profile is determined only by the potential drop $\Phi(x)$ and the Ursell function at leading order; besides the latter one is nothing but the screened potential ϕ_2 in the limit $\varepsilon = 0$. We recall that $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \phi_2$ is drastically different from the bare long-ranged Coulomb potential v_w , which would be a too crude approximation for the Ursell function : though $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \phi_2$ has the same amplitude βe^2 as v_w , it is a short-ranged function with a characteristic scale $\kappa \propto \varepsilon/(\beta e^2)$.

IV.5 Scaling analysis in the weak-coupling limit

In the weak-coupling regime of interest, the particle density $\rho_\alpha(x)$ at leading order in ε is equal to its value $\rho_\alpha^{\text{id}}(x)$ in an ideal gas submitted to the external potential corresponding to the self-energy $-\Delta e_\alpha^2/4x$ of a charge in the presence of a wall with an electrostatic response,

$$\rho_\alpha^{\text{id}}(x) = z_\alpha \exp(\Delta e_\alpha^2/4x) \quad (\text{IV.95})$$

According to (IV.48) and (IV.8), the small dimensionless coupling parameter inside the Coulomb fluid may be chosen as

$$\varepsilon_\alpha \equiv \frac{1}{2} \kappa_1 \beta e_\alpha^2 \ll 1 \quad (\text{IV.96})$$

while the coupling constant with the dielectric wall

$$\frac{\Delta \beta e_\alpha^2}{4b} \quad (\text{IV.97})$$

can take any finite given value.

IV.5.1 Screened fugacities

In the weak-coupling regime, a simple scaling analysis may be performed in the bulk as in the inhomogeneous situation near the wall. As a consequence of (IV.94) $(1/2)\beta e_\alpha^2(\phi_1 - v_b)(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ scales as ε_α at leading order and takes the generic form

$$-\frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 (\phi_1 - v_b)(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \{1 - L(\kappa_1(x - b); \kappa_1 b, \Delta)\} + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.98})$$

where the term of leading order is entirely determined by $\kappa_1 \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_1 \mathbf{r}, \kappa_1 \mathbf{r}; \kappa_1 b, \Delta)$,

$$L(u; \tilde{b}, \Delta) = \int \frac{d^2 \mathbf{q}}{(2\pi)^2} \left[\tilde{\phi}^{(0)}(u, u; \mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta) - \tilde{\phi}_b(u, u; \mathbf{q}) \right] \quad (\text{IV.99})$$

According to (IV.69)

$$L(u; \tilde{b}, \Delta) = \int \frac{d^2 \mathbf{q}}{(2\pi)^2} Z(\mathbf{q}; \tilde{b}; \Delta) \times \tilde{h}_{\text{HW}}^+(u; \mathbf{q}) \quad (\text{IV.100})$$

where \tilde{h}_{HW}^+ is given in (IV.71). By using the change of variable $t = \sqrt{1+q^2}$ we get

$$L(\tilde{x} - \tilde{b}; \tilde{b}, \Delta) = \int_1^{+\infty} dt \frac{1 - \Delta [t + \sqrt{t^2 - 1}]^2 e^{-2\tilde{b}\sqrt{t^2 - 1}}}{[t + \sqrt{t^2 - 1}]^2 - \Delta e^{-2\tilde{b}\sqrt{t^2 - 1}}} e^{-2(\tilde{x} - \tilde{b})t} \quad (\text{IV.101})$$

The successive changes of variables $t = t' + 1$ then $t' = v / [2(\tilde{x} - \tilde{b})]$ allow to show that

$$L(\tilde{x} - \tilde{b}; \tilde{b}, \Delta) \underset{\tilde{x} \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{e^{-2(\tilde{x} - \tilde{b})}}{2(\tilde{x} - \tilde{b})} \quad (\text{IV.102})$$

If $\tilde{b} \neq 0$ the integrand in (IV.101) behaves as $1/t^2$ times $\exp[-2(\tilde{x} - \tilde{b})t]$ when t goes to $+\infty$ and $L(\tilde{x} - \tilde{b}, \tilde{b}, \Delta)$ is finite for all values of \tilde{x} even when \tilde{x} approaches \tilde{b} . If $\tilde{b} = 0$ the integrand vanishes as $\exp(-2\tilde{x}t)/t^2$ for large t when $\Delta = 0$ but it behaves as $-\Delta \exp(-2\tilde{x}t)$ if $\Delta \neq 0$. Subsequently for $\tilde{b} = 0$, the integral diverges at $\tilde{x} = \tilde{b} = 0$ when $\Delta \neq 0$. By subtracting the dangerous asymptotic behavior $I_{\text{as}}(t) = -\Delta \exp[-2\tilde{x}t]$ from the integrand of L and by performing $\int_1^{+\infty} dt I_{\text{as}}(t)$ we get

$$L(\tilde{x} - \tilde{b}; \tilde{b}, \Delta) = -\Delta \frac{e^{-2\tilde{x}}}{2\tilde{x}} + \bar{L}(\tilde{x}; \tilde{b}, \Delta) \quad (\text{IV.103})$$

where $\bar{L}(\tilde{x}, \tilde{b}, \Delta)$ remains finite even when $\tilde{x} = \tilde{b} = 0$.

Thus, according to (IV.34), (IV.98) and (IV.103), $\bar{z}_\alpha^{[1]}$ proves to read

$$\begin{aligned} \bar{z}_\alpha^{[1]}(x) = z_\alpha e^{\varepsilon_\alpha} \theta(x - b) \exp \left[\Delta \frac{\beta e_\alpha^2}{4x} e^{-2\kappa_1 x} \right] \\ \times \left\{ 1 - \varepsilon_\alpha \bar{L}(\kappa_1 x; \kappa_1 b, \Delta) + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.104})$$

The expression (IV.36) of $\bar{z}_\alpha^{[2]}$ differs from the expression (IV.34) of $\bar{z}_\alpha^{[1]}$ only by the replacement of ϕ_1 by ϕ_2 . At leading order in ε , apart from the change of κ_1 into κ_2 , ϕ_2 coincides with ϕ_1 – in other words, (IV.94) is also valid for ϕ_2 after replacing κ_1 by κ_2 . Thus $\bar{z}_\alpha^{[2]}$ is given by (IV.104) where κ_1 is replaced by κ_2 and ε_α is multiplied by κ_2/κ_1 . However, according to (IV.49),

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\alpha [1 + \mathcal{O}(\varepsilon)] \quad (\text{IV.105})$$

while $\bar{L}(\kappa_j x)$ decays exponentially fast, so that

$$\begin{aligned} \bar{z}_\alpha^{[2]}(x) = \theta(x - b) z_\alpha \exp \left[\Delta \frac{\beta e_\alpha^2}{4x} e^{-2\kappa_2 x} \right] \left\{ 1 + \varepsilon_\alpha [1 - \bar{L}(\kappa_2 x; \kappa_2 b, \Delta)] \right. \\ \left. + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.106})$$

where $\mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2)$ denotes a function which tends exponentially fast to a constant of order ε^2 when x goes to $+\infty$.

IV.5.2 Diagrams contributing at leading orders in ε

The simplest diagrams contributing to $\rho_{\text{aw}}(x)$ are written in (IV.40). The potential involved in F^{cc} is ϕ_2 . First, the scaling property of ϕ_2 at leading order in ε , namely

$$\phi_2^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_2) = \kappa_2 \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_2 \mathbf{r}, \kappa_2 \mathbf{r}'), \quad (\text{IV.107})$$

implies that, according to (IV.36) (IV.37) (IV.46) and (IV.96)

$$\int d\mathbf{r}' \bar{z}_\gamma^{[2]}(x') F^{\text{cc}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \mathcal{O}(\varepsilon^0) \quad (\text{IV.108})$$

Moreover, this leading correction depends on the species only through a coefficient z_γ . Subsequently, according to the neutrality constraint (IV.25), after summation over species, the diagram with one bond F^{cc} contributes only at next order in ε ,

$$\sum_\gamma \int d\mathbf{r}' \bar{z}_\gamma^{[2]}(x') F^{\text{cc}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \mathcal{O}(\varepsilon) \quad (\text{IV.109})$$

In the same way, the scaling argument shows that

$$\int d\mathbf{r}' \bar{z}_\alpha^{[2]}(x') [F^{\text{cc}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]^2 = \mathcal{O}(\varepsilon) \quad (\text{IV.110})$$

Even in the case where L is not bounded at the origin – as it is the case when $\epsilon_w > 1$ – an ε -expansion can be performed for the contribution from $[F^{\text{cc}}]^2$ to the density representation (IV.40) by using the following formula. Let us consider a dimensionless function f of the variable x which involves two length scales l_1 and l_2 . f may be written as $f(x/l_2; l_1/l_2)$. We set $\varepsilon \equiv l_1/l_2$ and use the identity

$$\text{Exp}_{l_1 \ll l_2} \int_b^\infty dx \dots = \text{Exp}_{l_1 \ll l \ll 2} \left[\int_b^l dx \dots + \int_l^\infty dx \dots \right] \quad (\text{IV.111})$$

When l/l_2 vanishes, x/l_2 goes to zero for all $x < l$ but remains finite for any $x > l$. Thus a basic formula for ε -expansions reads

$$\begin{aligned} \text{Exp}_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_b^{+\infty} dx f(x/l_2; \varepsilon) \right] &= \text{Exp}_{l/l_1 \rightarrow +\infty} \left\{ l_1 \int_{b/l_1}^{l/l_1} d\tilde{x}_1 \text{Exp}_{\varepsilon \rightarrow 0} [f(\varepsilon \tilde{x}_1; \varepsilon)] \right. \\ &\quad \left. + \text{Exp}_{l/l_2 \rightarrow 0} l_2 \int_{l/l_2}^{+\infty} d\tilde{x}_2 \text{Exp}_{\varepsilon \rightarrow 0} [f(\tilde{x}_2; \varepsilon)] \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.112})$$

We notice that only the sum of the two integrals in (IV.112) is independent from l , whereas each integral may diverge when l/l_1 becomes infinite while l/l_2 vanishes. Comparison of (IV.104) and (IV.106) implies that

$$\bar{z}_\alpha^{[2]}(x) = \bar{z}_\alpha^{[1]}(x) \times \exp \left[\Delta \frac{\beta e_\alpha^2}{2x} (e^{-2\kappa_2 x} - e^{-2\kappa_1 x}) \right] + \mathcal{O}(z_\alpha \varepsilon^2) \quad (\text{IV.113})$$

and a straightforward calculation leads to the result

$$\int d\mathbf{r}' [\bar{z}_\alpha^{[2]}(x') - \bar{z}_\alpha^{[1]}(x')] [F^{\text{cc}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]^2 = \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.114})$$

The basic formula (IV.112) with $l_1 = \beta e_\alpha e_\gamma$ and $l_2 = \kappa_2^{-1}$ allows one to show that

$$\int d\mathbf{r}' \bar{z}_\alpha^{[2]}(x') F_{\text{RT}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.115})$$

Indeed, according to (IV.39) and (IV.107), the scaling change $\mathbf{r} = \tilde{\mathbf{r}}/\kappa_2$ shows that

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{RT}}(\tilde{\mathbf{r}}; \tilde{\mathbf{r}}'; \varepsilon_{\alpha\gamma}) &= \theta \left(\|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'\| - \frac{\kappa_2 \sigma}{\varepsilon_{\alpha\gamma}} \right) e^{-\varepsilon_{\alpha\gamma} \tilde{\phi}_2(\tilde{\mathbf{r}}; \tilde{\mathbf{r}}')} - 1 \\ &\quad + \varepsilon_{\alpha\gamma} \tilde{\phi}_2(\tilde{\mathbf{r}}; \tilde{\mathbf{r}}') - \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\gamma}^2 \left(\tilde{\phi}_2(\tilde{\mathbf{r}}; \tilde{\mathbf{r}}') \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.116})$$

with $\varepsilon_{\alpha\gamma} \equiv \kappa_2 \beta e_\alpha e_\gamma$. Since $\bar{z}_\alpha^{[2]}$ scales as $z_\alpha = \rho_{\alpha b}^{\text{id}} \propto 1/a^3$ (where $\rho_{\alpha b}^{\text{id}}$ is the bulk density of an ideal gas with the same fugacities) and

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{F}_{\text{RT}}(\tilde{\mathbf{r}}; \tilde{\mathbf{r}}'; \varepsilon_{\alpha\gamma}) = \mathcal{O}(\varepsilon_{\alpha\gamma}^3), \quad (\text{IV.117})$$

$\int d\mathbf{r}' \bar{z}_\alpha^{[2]}(x') F_{\text{RT}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is of order $\kappa_2^{-3} a^{-3} \varepsilon_{\alpha\gamma}^3 = \mathcal{O}(\varepsilon_{\alpha\gamma}^2)$. (See definitions (IV.6) and (IV.8).) We notice that the same result is obtained by using the scaling change $\mathbf{r} = \beta e_\alpha e_\gamma \mathbf{u}$ and the property that $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} F_{\text{RT}}(\varepsilon \mathbf{u}, \varepsilon \mathbf{u}'; \varepsilon_{\alpha\gamma})$ is an integrable function of \mathbf{u} independent from ε so that (IV.112) implies that $\int d\mathbf{r}' \bar{z}_\alpha^{[2]}(x') F_{\text{RT}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is of order $(\beta e_\alpha e_{\alpha'})^3 a^{-3} = \mathcal{O}(\Gamma^3) = \mathcal{O}(\varepsilon^2)$. In fact, the lengths b and σ may also generate contributions of order $\varepsilon^2 \exp[\Delta \beta e_\alpha^2/4b]$ or $\varepsilon^2 \exp[\beta e_\alpha^2/4\sigma]$, where b and σ are supposed to be finite.

A scaling analysis analogous to that performed in [Cor98a] shows that more complicated diagrams contribute at least at the order ε^2 in the exponential of the diagrammatic representation (IV.40). Eventually, in order to calculate $\rho_{\alpha w}(x)$ up to order ε , in (IV.40) we only have to consider the contribution from the diagram with one bond F^{cc} up to order ε

IV.5.3 ε -expansion of the contribution from the F^{cc} diagram

In (IV.40) the contribution from F^{cc} up to order ε is derived from (IV.106) and (IV.37) where ϕ_2 is replaced by its leading value $\phi_2^{(0)}$. It is equal to the first order term in the ε -expansion of

$$\begin{aligned} & - \frac{\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \int_{\tilde{b}}^{+\infty} d\tilde{x}' \sum_{\gamma} z_\gamma e_\gamma [1 + w_0(\tilde{x}'; \varepsilon_\gamma, \Delta)] \\ & \quad \left\{ 1 + \varepsilon_\gamma \left[1 - \bar{L}(\tilde{x}'; \tilde{b}, \Delta) \right] + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \\ & \quad \times \left\{ \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q} = \mathbf{0}; \tilde{b}) + \tilde{\phi}^{(1)}(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q} = \mathbf{0}; \tilde{b}, \Delta) + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.118})$$

where $\tilde{b} = \kappa_2 b$ and

$$w_0(\tilde{x}; \varepsilon_\alpha, \Delta)(x) \equiv \exp\left[\Delta \frac{\varepsilon_\alpha}{2\tilde{x}} e^{-2\tilde{x}}\right] - 1 \quad (\text{IV.119})$$

According to the neutrality constraint (IV.25) and since the function $\tilde{\phi}$ does not depend on the species γ , while the integral of $f(\tilde{x})$ times $w_0(\tilde{x}; \varepsilon_\alpha, \Delta)$ gives a contribution of order larger

than $\int d\tilde{x} f(\tilde{x})$, the contribution (IV.118) involves only the leading term in the potential ϕ_2 ; it is reduced to

$$-\frac{\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \int_{\tilde{b}}^{+\infty} d\tilde{x}' \sum_{\gamma} z_{\gamma} e_{\gamma} \left\{ w_0(\tilde{x}'; \varepsilon_{\gamma}, \Delta)(x') + \varepsilon_{\gamma} \left[1 - \bar{L}(\tilde{x}'; \tilde{b}, \Delta) \right] \right\} \times \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q} = \mathbf{0}; \tilde{b}) \quad (\text{IV.120})$$

where $\tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}', \mathbf{q} = \mathbf{0}; \tilde{b}) = 2\pi [e^{-|\tilde{x}-\tilde{x}'|} + e^{-(\tilde{x}+\tilde{x}'-2\tilde{b})}]$.

Equation (IV.120) may be rewritten as

$$\sum_{\gamma} \int d\mathbf{r}' \bar{z}_{\gamma}^{[2]}(x') F^{\text{cc}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = -\frac{4\pi\beta e_{\alpha}}{\kappa_2^2} \left(\sum_{\gamma} z_{\gamma} e_{\gamma} \varepsilon_{\gamma} [1 - M_{\gamma}(\kappa_2 x; \varepsilon_{\gamma}, \kappa_2 b, \Delta)] \right) + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.121})$$

with

$$M_{\gamma}(\tilde{x}; \varepsilon_{\gamma}, \tilde{b}, \Delta) = \bar{M}(\tilde{x}; \tilde{b}, \Delta) + (\ln \varepsilon_{\gamma}) \Delta \frac{1 + e^{2\tilde{b}}}{4} e^{-\tilde{x}} - \Delta I_{\gamma}(\tilde{x}; \tilde{b}, \Delta, \beta e_{\gamma}^2/b) \quad (\text{IV.122})$$

In (IV.122)

$$\bar{M}(\tilde{x}; \tilde{b}, \Delta) = \frac{1}{2} \int_{\tilde{b}}^{+\infty} du' \left[e^{-|\tilde{x}-u'|} + e^{-(\tilde{x}+u'-2\tilde{b})} \right] \bar{L}(u'; \tilde{b}, \Delta) \quad (\text{IV.123})$$

and $M_{\gamma} - \bar{M}$ is the ε -expansion at orders $\ln \varepsilon_{\gamma}$ and $(\varepsilon_{\gamma})^0$ of the integral

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}} \int_{\tilde{b}}^{+\infty} du' \left[e^{-|\tilde{x}-u'|} + e^{-(\tilde{x}+u'-2\tilde{b})} \right] w_0(u'; \varepsilon_{\gamma}, \Delta) \quad (\text{IV.124})$$

By using the basic formula (IV.112), we get the contribution of order $\ln \varepsilon_{\gamma}$ written in (IV.122) and the value of I_{γ} .

$$I_{\gamma}(\tilde{x}; \tilde{b}, \Delta, \beta e_{\gamma}^2/b) = -\frac{1}{4} e^{-\tilde{x}} \left\{ \left(1 + e^{2\tilde{b}} \right) \left[\ln \left(\frac{|\Delta|}{2} \right) + 2\mathbf{C} - 1 \right] + A \left(\frac{\beta e_{\gamma}^2 \Delta}{4b} \right) \right\} + \frac{1}{4} e^{-2\tilde{x}} [e^{\tilde{x}} \text{Ei}(-\tilde{x}) - e^{3\tilde{x}} \text{Ei}(-3\tilde{x})] \quad (\text{IV.125})$$

where \mathbf{C} is the Euler constant, $\text{Ei}(-u)$ denotes the Exponential-Integral function defined for $u > 0$ as $\text{Ei}(-u) \equiv -\int_u^{+\infty} dt \exp(-t)/t$ and

$$A(u) \equiv \frac{1}{u} [e^u - 1] - \text{Ei}(u) \quad (\text{IV.126})$$

$A(u)$ arises from the integration of $\exp(-\beta e_{\gamma}^2 \Delta/4u')$ in (IV.124)

IV.5.4 Structure of the ε -expansion for the density profile

The structure of the ε -expansion for the density profile can now be investigated. According to (IV.40) and the results of the previous section

$$\rho_{\alpha w}(x) = \bar{z}_\alpha^{[2]}(x) \left[1 + \sum_\gamma \int d\mathbf{r}' \bar{z}_\gamma^{[2]}(x) F^{cc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha, \gamma) \right] [1 + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2)] \quad (\text{IV.127})$$

where $\bar{z}_\alpha^{[2]}(x)$ is given by (IV.106) and $F^{cc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha, \gamma)$ is replaced by $-\beta e_\alpha e_\gamma \kappa_2 \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_2 \mathbf{r}, \kappa_2 \mathbf{r}')$. By using (IV.121) we get

$$\rho_{\alpha w}(x) = \theta(x - b) z_\alpha e^{\Delta \frac{\beta e_\alpha^2}{4x} e^{-2\kappa_2 x}} \left\{ 1 + \varepsilon_\alpha [1 - \bar{L}(\kappa_2 x; \kappa_2 b, \Delta)] - \frac{4\pi\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \sum_\gamma z_\gamma e_\gamma \varepsilon_\gamma [1 - M_\gamma(\kappa_2 x; \varepsilon_\gamma, \kappa_2 b, \Delta)] + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \quad (\text{IV.128})$$

By definition of the bulk density (IV.23) and since L and M vanish when x goes to infinity

$$\rho_\alpha^B = z_\alpha \left\{ 1 + \varepsilon_\alpha - \frac{(\sum_\gamma z_\gamma e_\gamma \varepsilon_\gamma) 4\pi\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right\} \quad (\text{IV.129})$$

According to (IV.8), the latter expression does coincide with the classical limit of the particle density in a quantum plasma where exchange effects are neglected (see Eq.(5.28) in Ref.[ACP94]). Moreover, according to (IV.6) and (IV.49), κ_2 is equal to κ_D up to a correction of order ε

$$\kappa_2 = \kappa_D [1 + \mathcal{O}(\varepsilon)] \quad (\text{IV.130})$$

Using the property $\exp[-(1+\varepsilon)u] = \exp[-u] - \varepsilon u \exp[-u] + \mathcal{O}(\varepsilon^2 u)$, comparison of (IV.128) with (IV.129) leads to

$$\begin{aligned} \rho_\alpha(x) = & \rho_\alpha^B \theta(x - b) \exp\left(\Delta \frac{\beta e_\alpha^2}{4x} e^{-2\kappa_D x}\right) \\ & \times \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta \kappa_D \left[e_\alpha^2 \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) - e_\alpha \frac{4\pi\beta}{\kappa_D^2} \sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 M_\gamma(\kappa_D x; \varepsilon_\gamma, \kappa_D b, \Delta) \right] + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.131})$$

where $\varepsilon_\gamma = (1/2)\beta e_\gamma^2 \kappa_D$. M_γ is defined in (IV.122), while \bar{L} is given by (IV.101) and (IV.103). We recall that $\bar{L}(\tilde{x}; \tilde{b}, \Delta)$ decreases exponentially fast as $\exp(-2\tilde{x})/2\tilde{x}$ when \tilde{x} goes to ∞ , while M_γ decays only as $\exp(-\tilde{x})/\tilde{x}$.

The expressions for \bar{L} and M_γ in (IV.131) can be made more explicit with the extra assumption

$$\eta \equiv \kappa_D b \ll 1 \quad (\text{IV.132})$$

whatever the value of $\beta e^2/b$ may be. In particular, the condition (IV.132) will be fulfilled if $b \leq a$, where a is the mean interparticle distance, for instance if b is of the same magnitude as the hard-core diameter σ of charges which itself is smaller than a . $\bar{L}(x; \kappa_D b, \Delta)$ is bounded for every x , even when b vanishes, and it can be expanded in powers of $\kappa_D b$. According to (IV.101) and (IV.103), $\bar{L}(x; \tilde{b} = 0, \Delta)$ is directly given by

$$\bar{L}(\tilde{x}; \eta = 0, \Delta) = \int_1^{+\infty} dt e^{-2t\tilde{x}} \frac{(1 - \Delta^2)}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2 - \Delta} \quad (\text{IV.133})$$

while

$$M_\gamma(\tilde{x}; \varepsilon_\gamma, \eta = 0, \Delta) = \bar{M}(\tilde{x}; \eta = 0, \Delta) + \ln(\varepsilon_\gamma) \frac{\Delta}{2} e^{-\tilde{x}} - \Delta I_\gamma(\tilde{x}; \eta = 0, \Delta, \beta e^2/b) \quad (\text{IV.134})$$

when I_γ is given in (IV.125) and

$$\bar{M}(\tilde{x}; \eta = 0, \Delta) = \int_1^{+\infty} dt \left[\frac{e^{-2t\tilde{x}} - 2te^{-\tilde{x}}}{1 - (2t)^2} \right] \frac{1 - \Delta^2}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2 - \Delta} \quad (\text{IV.135})$$

IV.6 Interpretation of results

IV.6.1 Equivalent mean-field theory

The exact density profile $\rho_\alpha(x)$ is related to the Ursell function $h_{\alpha\gamma}$ between species α and γ through the first equation of the Born-Green-Yvon (BGY) hierarchy equation,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (\ln \rho_\alpha(x)) = & -\beta \frac{d}{dx} (e_\alpha \Phi(x) + e_\alpha^2 V_{\text{self}}(x)) \\ & - \beta e_\alpha \int d\mathbf{r}' \left(\sum_\gamma e_\gamma \rho_\gamma(x') h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \frac{\partial v_w}{\partial x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{IV.136})$$

In (IV.136) $V_{\text{self}}(x)$ is the self-energy (IV.14) due to the dielectric response of the wall, while $\Phi(x)$ is the electrostatic potential created by the charge density profile $\sum_\gamma e_\gamma \rho_\gamma(x)$,

$$\Phi(x) \equiv \int d\mathbf{r}' v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_\gamma e_\gamma \rho_\gamma(x') \quad (\text{IV.137})$$

Let set the potential $\Phi(x)$ equal to zero when x goes to $+\infty$. When the relation between $\Phi(x)$ and the corresponding electrostatic field is combined with Gauss theorem together with the symmetries of the problem, and after an integration by parts, $\Phi(x)$ proves to read

$$\Phi(x) = -4\pi \int_x^{+\infty} dx' (x' - x) \sum_\gamma e_\gamma \rho_\gamma(x') \quad (\text{IV.138})$$

In (IV.136) $\sum_\gamma e_\gamma \rho_\gamma(x') h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is the excess charge density of the screening cloud around a charge e_α located at \mathbf{r} , the excess charge being calculated with respect to the charge

density profile $\sum_{\gamma} e_{\gamma} \rho_{\gamma}(x)$. The electrostatic potential created at \mathbf{r}'' by the charge e_{α} and its screening cloud is

$$\Phi_{\text{exc},\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') = e_{\alpha} v_{\text{w}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') + \int d\mathbf{r}' \left(\sum_{\gamma} e_{\gamma} \rho_{\gamma}(x') h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) v_{\text{w}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \quad (\text{IV.139})$$

A mean field approximation amounts to assuming that

$$\Phi_{\text{exc},\alpha}^{CM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') = e_{\alpha} \phi^{CM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \quad (\text{IV.140a})$$

$$h_{\alpha\gamma}^{CM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta e_{\alpha} e_{\gamma} \phi^{CM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{IV.140b})$$

By inserting these approximations into the definition (IV.139), we obtain the well-known mean-field equation

$$\phi^{CM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') = v_{\text{w}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') - \beta \int d\mathbf{r}' \left(\sum_{\gamma} e_{\gamma}^2 \rho_{\gamma}(x') \right) v_{\text{w}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi^{CM}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \quad (\text{IV.141})$$

In order to use (IV.141), we rewrite the integral in (IV.136) by means of the trick involving the Dirac distribution $\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')$,

$$\int d\mathbf{r}' g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial f}{\partial x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}'' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \frac{\partial}{\partial x} \left(\int d\mathbf{r}' g(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \quad (\text{IV.142})$$

Then the mean-field approximation of the integral in (IV.136) proves to be equal to

$$-\frac{\beta e_{\alpha}^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} [\phi^{CM} - v_{\text{w}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (\text{IV.143})$$

Finally, since $e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}(x) = (e_{\alpha}^2/2)[v_{\text{w}} - v_{\text{b}}](\mathbf{r}, \mathbf{r})$ while $\rho_{\alpha}(x)$ tends to ρ_{α}^{B} when x goes to $+\infty$, the mean-field density profile $\rho_{\alpha}^{CM}(x)$ proves to read

$$\rho_{\alpha}^{CM}(x) = \rho_{\alpha}^{\text{B}} \exp \left[-\beta e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}^{CM}(x) - \beta e_{\alpha} \Phi^{CM}(x) \right] \quad (\text{IV.144})$$

with

$$V_{\text{self}}^{CM}(x) \equiv \frac{1}{2} (\phi^{CM} - v_{\text{b}})(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{1}{2} (\phi^{CM} - v_{\text{b}})(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (\text{IV.145})$$

The argument in the exponential may be interpreted as β times the work given by an operator to the system in order to put a charge e_{α} into the Coulomb fluid at \mathbf{r} , make it cross the potential drop $\phi^{CM}(x)$ from x to $+\infty$ and then get it back from the bulk. In the following, we set

$$z_{\alpha}^{CM}(x) \equiv \rho_{\alpha}^{\text{B}} \exp \left[-\beta e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x) \right] \quad (\text{IV.146})$$

Explicit calculations can be performed if the contribution from $\Phi(x)$ to

$$\rho_{\alpha}^{CM}(x) = z_{\alpha}^{CM}(x) e^{-\beta e_{\alpha} \Phi^{CM}(x)} \quad (\text{IV.147})$$

is linearized

$$\rho_{\alpha}^{CM, \text{lin}}(x) = z_{\alpha}^{CM}(x) [1 - \beta e_{\alpha} \Phi^{CM, \text{lin}}(x)] \quad (\text{IV.148})$$

By inserting this linearized mean-field expression into the Poisson equation, which reads $\Delta\Phi(x) = -4\pi \sum_{\gamma} e_{\gamma} \rho_{\gamma}(x')$, we find that

$$\left[\Delta_{\mathbf{r}} - 4\pi\beta \sum_{\gamma} e_{\gamma}^2 z_{\gamma}^{CM}(x) \right] \Phi^{CM,\text{lin}}(x) = -4\pi \sum_{\gamma} e_{\gamma} z_{\gamma}^{CM}(x) \quad (\text{IV.149})$$

As a consequence,

$$\Phi^{CM,\text{lin}}(x) = \int d\mathbf{r}' \phi^{CM,\text{lin}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_{\gamma} e_{\gamma} z_{\gamma}^{CM}(x') \quad (\text{IV.150})$$

where $\phi^{CM,\text{lin}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is the Green function solution of

$$[\Delta_{\mathbf{r}} - \kappa_D^2 [1 + U(\mathbf{r})]] \phi^{CM,\text{lin}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{IV.151})$$

with

$$U(\mathbf{r}) = \frac{4\pi\beta}{\kappa_D^2} \sum_{\gamma} e_{\gamma}^2 \rho_{\gamma}^B [z_{\gamma}^{CM}(x) - 1] \quad (\text{IV.152})$$

According to the discussion in section IV.4

$$\phi^{CM,\text{lin}} = \kappa_D \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_D \mathbf{r}, \kappa_D \mathbf{r}') [1 + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon)] \quad (\text{IV.153})$$

In the same way (IV.153) also holds for ϕ^{CM} defined in (IV.141) and which obeys equation (IV.151) where $\rho_{\gamma}^B z_{\gamma}^{CM}(x)$ in $U(\mathbf{r})$ is replaced by $\rho_{\gamma}(x)$.

Eventually, comparison with the results found in section IV.5 leads to the identifications

$$\Phi^{CM,\text{lin}}(x) = -\frac{2\pi\beta}{\kappa_D} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} e_{\gamma}^3 M_{\gamma}(\kappa_D x; \varepsilon_{\gamma}, \kappa_D b, \Delta) + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2 / \beta e_{\alpha}^2) \quad (\text{IV.154})$$

and $V_{\text{self}}^{CM,\text{lin}}(x)$ coincides with our $V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)$ defined in (IV.10)

$$\beta e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}^{CM,\text{lin}}(x) = \varepsilon_{\alpha} L(x) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{IV.155})$$

More precisely, according to the link (IV.103) between L and \bar{L} ,

$$V_{\text{self}}^{CM,\text{lin}}(x) = -\frac{\Delta}{4x} e^{-2\kappa_D x} + \frac{\kappa_D}{2} \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2 / \beta e_{\alpha}^2) \quad (\text{IV.156})$$

IV.6.2 Generic global properties

First we recall that in the generic case the local neutrality valid in the bulk is destroyed near the wall,

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) \neq 0 \quad (\text{IV.157})$$

and there appears an electric layer which is responsible for a potential drop $\Phi(x)$ between each point and the bulk. Since we have set $\Phi(x = +\infty)$ to zero, the potential drop across the electric layer in the vicinity of the wall defined in (IV.137) can be calculated from the

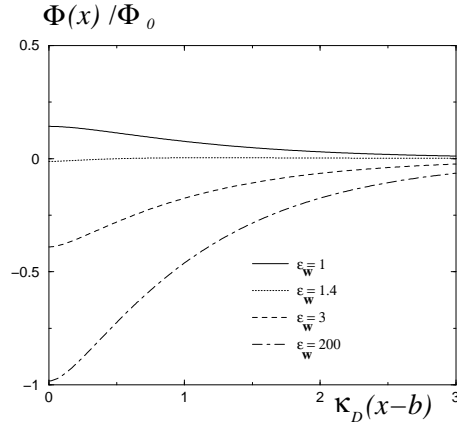


Figure IV.6: Profile of the electrostatic potential $\Phi(x)$ in the limit $\Delta\beta e^2/b \ll 1$: we consider $\kappa_D b = 0.1$. $\Phi_0 = -\sum_{\gamma} \beta e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B / \kappa_D$. M_{γ} in (IV.122) does no longer depend on γ in the limit $\Delta\beta e^2/b \ll 1$. The values of ϵ_w are displayed in the figure.

profile density through (IV.138) with the result given in (IV.154). \bar{M} is a positive function, whereas $M_{\gamma} - \bar{M}$ may have any sign. Thus the profile of Φ depends on the composition $\{e_{\gamma}, \rho_{\gamma}\}_{\gamma=1, \dots, n_s}$ of the Coulomb fluid and on the value of Δ . For instance, when $\kappa_D b \ll 1$,

$$\begin{aligned} \Phi(x=0) = & -\frac{2\pi\beta}{\kappa_D} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^B e_{\gamma}^3 \left\{ (1 - \Delta^2) J(\Delta) \right. \\ & + \frac{\Delta}{2} \left[\ln(3\kappa_D \beta e_{\gamma}^2 |\Delta|/4) - 1 + 2\mathbf{C} + A\left(\frac{\Delta\beta e_{\gamma}^2}{4b}\right) \right] \\ & \left. + \mathcal{O}(\varepsilon; \kappa_D b) \right\} \quad (\text{IV.158}) \end{aligned}$$

In (IV.158) $\mathcal{O}(\varepsilon; \kappa_D b)$ denotes a term of order either ε or $\kappa_D b$, and

$$\begin{aligned} J(\Delta) = & \frac{1}{4(1 + \Delta + \Delta^2)} \left\{ -\frac{\pi}{\sqrt{3}} + (1 + 2\Delta) \ln 3 \right. \\ & \left. + \frac{1 - \Delta^2}{\Delta} \ln(1 - \Delta) + \frac{1 - \Delta}{\sqrt{\Delta}} \ln\left(\frac{1 + \sqrt{\Delta}}{1 - \sqrt{\Delta}}\right) \right\} \quad (\text{IV.159}) \end{aligned}$$

An example for the profile $\Phi(x)$ is drawn in Fig. IV.6.

However the local neutrality $\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) = 0$ holds in the specific case of a charge-symmetric plasma in a symmetric state. We use the following definitions. A charge-symmetric fluid contains equal numbers of positively and negatively charged species and the set of charges is invariant under inversion of charges. In the special case of a two-component plasma made of charges $+e$ and $-e$, the latter charge symmetry combined with the neutrality relation (IV.24) implies that $\rho_{+}^B = \rho_{-}^B$. On the contrary for a charge-symmetric plasma with at least four species $\rho_{\alpha}^B \neq \rho_{-\alpha}^B$ in the generic case. However, in some situations (for instance when two different salts made with monovalent ions are dissolved in water) the system is prepared in a symmetric state; the bulk density parameters are chosen to satisfy

$$\rho_{\alpha}^{B \text{ sym}} = \rho_{-\alpha}^{B \text{ sym}} \quad (\text{IV.160})$$

In such a symmetric state, the symmetry of the Hamiltonien under inversion of charge signs enforces that at any point x

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^{\text{sym}}(x) = 0 \quad (\text{IV.161})$$

and, subsequently, according to (IV.137),

$$\Phi^{\text{sym}}(x) = 0 \quad (\text{IV.162})$$

In a symmetric state, a charge-symmetric Coulomb fluid does not build any charge density profile or any electrostatic potential difference with the bulk.

A dielectric wall remains globally neutral in the presence of a Coulombic fluid and may only acquire macroscopic multipoles depending on the geometry of the dielectric sample. As a consequence, we expect that

$$Q(\epsilon_w < +\infty) \equiv \int_0^{+\infty} dx \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x; \epsilon_w < +\infty) = 0 \quad (\text{IV.163})$$

The global charge of the system derived from (IV.131), and calculated in the limit $\kappa_D b = 0$, indeed vanishes in agreement with (IV.163). Besides, according to (IV.138), the fact that $\Phi(x = 0) \neq 0$ means that the dielectric layer carries a nonvanishing dipole though its net charge is zero.

Finally, we turn to the so-called contact theorem which gives the difference between the bulk thermodynamical pressure P^B and the kinetic pressure on the wall $k_B T \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(x = b)$. According to the first equation of the BGY hierarchy (IV.136) and since $v_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depends only on $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ (cf. Ref. [CC81a]),

$$\begin{aligned} P^B = & \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(x = b) - \int_b^{+\infty} dx' \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(x') \frac{\partial [e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}]}{\partial x'}(x') \\ & - \int_b^{+\infty} dx' \int_b^{+\infty} dx'' \int d\mathbf{y} \frac{\partial [v_w - v_b]}{\partial x'}(x', x'', \mathbf{y}) \\ & \times \sum_{\alpha, \gamma} e_{\alpha} e_{\gamma} \rho_{\alpha}(x') \rho_{\gamma}(x'') [1 + h_{\alpha\gamma}(x', x'', \mathbf{y})] \end{aligned} \quad (\text{IV.164})$$

On one hand, up to order ε , the bulk pressure P^B is just the sum of the ideal-gas pressure plus the Debye correction [DH23]

$$\beta P^B = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B - \frac{\kappa_D^3}{24\pi} + \mathcal{O}(\varepsilon^2 \ln \varepsilon) \quad (\text{IV.165})$$

On the other hand, it can be shown from a diagrammatic analysis that the part of $h_{\alpha\gamma}$ which does contribute to the integral in (IV.164) at order ε is only

$$-\beta e_{\alpha} e_{\gamma} \kappa_D \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_D \mathbf{r}, \kappa_D \mathbf{r}') \quad (\text{IV.166})$$

After our explicit expressions have been inserted into the r.h.s. of (IV.164), a straightforward calculation, which uses the basic formula (IV.112) in order to handle properly the self-energy contributions to $\rho_{\alpha}(x)$, allows one to check that (IV.165) is retrieved up to order ε in the limit where $\kappa_D b$ vanishes.

IV.6.3 Generic properties of the profile density

The profile density is ruled by the competition between three kinds of effective interactions, as exhibited by rewriting the density profile (IV.131) by means of (IV.144),(IV.154) and (IV.156) with the result

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B e^{\Delta \beta e_\alpha^2 (e^{-2\kappa_D x}/4x)} \times \left\{ 1 - \beta e_\alpha^2 \frac{\kappa_D}{2} \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) - \beta e_\alpha \Phi(x) + \mathcal{O}_{\text{exp}}(\varepsilon^2) \right\} \quad (\text{IV.167})$$

The interpretation of (IV.167) is the following.

First, $e_\alpha \Phi(x)$ is the interaction between a charge e_α and the charge profile density in the electric layer. The other two interactions will be qualified as the two parts of some screened self-energy, because they are proportional to e_α^2 .

Second, $\exp(\Delta \beta e_\alpha^2 \exp(-2\kappa_D x)/4x)$ is the effective Boltzmann factor associated with the part of the screened self-energy created by the electrostatic response of the wall. The effect of the corresponding attractive ($\Delta > 0$) or repulsive ($\Delta < 0$) interaction with the wall cannot be linearized. Indeed, when the dielectric wall is repulsive, the density vanishes as $\exp(-|\Delta| \beta e_\alpha^2 / 2b)$ when b goes to zero. Since the hard-core repulsion is spurious when $\Delta < 0$, we can set $b = 0$ and

$$\rho_\alpha(x = 0, \Delta < 0) = 0 \quad (\text{IV.168})$$

On the contrary when $\Delta > 0$, the density blows up as

$$\rho_\alpha(x = b, \Delta) \underset{b \rightarrow 0}{\sim} \rho_\alpha^B \exp \left\{ \frac{\Delta \beta e_\alpha^2 e^{-\kappa_D b}}{4b} \right\} [1 + \mathcal{O}(\varepsilon)] \quad (\text{IV.169})$$

Third, the part of the screened self-energy which exists even in the absence of any electrostatic property of the wall (namely even when $\Delta = 0$) is $(\kappa_D/2) \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta)$; it arises from the “geometric” repulsion caused by the mere presence of the wall. Indeed, by deforming the screening cloud (with a net charge $-e_\alpha$) surrounding any charge e_α , the wall hinders the stabilizing effect of Coulomb interactions, as exhibited clearly in the following subsection about the plain hard wall.

The total screened self-energy is equal to

$$e_\alpha^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x) = e_\alpha^2 (\kappa_D/2) L(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) \quad (\text{IV.170})$$

according to (IV.103). Its decay at large distances $e_\alpha^2 \exp(-2\kappa_D x)/4x$ (given by (IV.102)) is independent from Δ and is positive : far away from the wall, the screened self-energy is a repulsive effect, even if the electrostatic response of the wall upon one charge is attractive ($\Delta > 0$). The contribution from the complete screened self-energy $e_\alpha^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}}$ to $\rho_\alpha(x) - \rho_\alpha^B$ is drawn in Fig. IV.7.

Moreover, as far as the density profile of one species is concerned, the $\exp(-2\kappa_D x)/x$ tail of the screened self-energy is always overcome by the effect of $-e_\alpha \Phi(x)$, which only decays as $\exp(-\kappa_D x)$, at large distances from the wall,

$$\Phi(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} \Phi_{\text{as}} e^{-\kappa_D x} \quad (\text{IV.171})$$

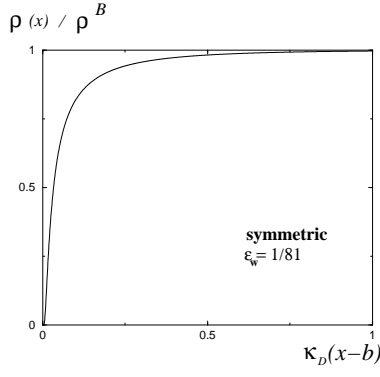


Figure IV.7: a

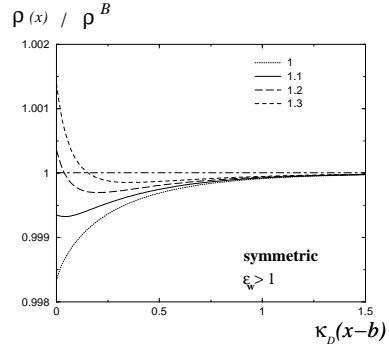


Figure IV.7: b

Figure IV.7: Contribution from the complete screened self-energy $e_\alpha^2 V_{\text{self}}$ to the profile density. In the case of a symmetric two-component plasma of charges e and $-e$, $\rho_+(x) = \rho_-(x) = \rho(x)$ and $\Phi^{HW}(x=0)$ while $\rho(x) = \rho^B \exp[-\beta e^2 V_{\text{self}}^{sc}(x)]$. In Fig. IV.7:a, where $\epsilon_w < 1$, both the electrostatic and geometric repulsions from the wall make $\rho(x) < \rho^B$. Fig. IV.7:b, where $\epsilon_w > 1$, displays the competition at short distances between the electrostatic attraction to the wall (which gets larger when ϵ_w increases) and the geometric repulsion from the wall. In Fig. IV.7:a, $\kappa_D \beta e^2 = 0.1$ and $\kappa_D b = 10^{-5}$ whereas in Fig. IV.7:b, $\kappa_D \beta e^2 = 0.01$, $\kappa_D b = 0.1$ and the values of ϵ_w are written in the figure.

The sign of Φ_{as} depends on the composition $\{e_\gamma, \rho_\gamma^B\}_{\gamma=1,\dots,n_s}$ as well as on $\kappa_D b$ and Δ . Indeed

$$\Phi_{\text{as}} = -\frac{2\pi\beta}{\kappa_D} \sum_{\gamma} e_\gamma^3 \rho_\gamma^B \left\{ \bar{M}_{\text{as}}(\kappa_D b, \Delta) + [M_\gamma - M](\tilde{x}=0; \epsilon_\gamma, \kappa_D b, \Delta) \right\} \quad (\text{IV.172})$$

where, in the limit $\eta \equiv \kappa_D b = 0$, \bar{M}_{as} is obtained from (IV.135)

$$\bar{M}_{\text{as}}(\eta=0, \Delta) = \frac{1}{8} \frac{1 - \Delta^2}{1 + \Delta + \Delta^2} \left\{ \frac{\pi}{\sqrt{3}} + (1 + 2\Delta) \ln 3 + 2 \frac{(1 - \Delta^2)}{\Delta} \ln(1 - \Delta) \right\} \quad (\text{IV.173})$$

In an asymmetric plasma or a charge-symmetric plasma with at least four components and in an asymmetric state

$$\rho_\alpha^{\text{asym}}(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} \rho_\alpha^B [1 - \beta e_\alpha \Phi_{\text{as}} e^{-\kappa_D x}] \quad (\text{IV.174})$$

whereas, in a symmetric two-component plasma or in a charge-symmetric plasma with more than two components and in a symmetric state (see definition (IV.160)) $\Phi(x) = 0$,

$$\rho_\alpha^{\text{sym}}(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} \rho_\alpha^B \left[1 - \beta e_\alpha^2 \frac{e^{-2\kappa_D x}}{4x} \right] \quad (\text{IV.175})$$

However, because of the bulk local neutrality, the influence of $\Phi(x)$ at large distances disappears in the total particle density $\sum_\alpha \rho_\alpha(x)$ even in the case of an asymmetric plasma

$$\sum_\alpha \rho_\alpha(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} \sum_\alpha \rho_\alpha^B - \frac{\kappa_D^2}{16\pi} \frac{e^{-2\kappa_D x}}{x} + \mathcal{O}\left(\frac{e^{-3\kappa_D x}}{x}\right) \quad (\text{IV.176})$$

The total particle density is submitted to an effective repulsion far away from the wall. On the contrary

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} -\frac{\kappa_D^2}{4\pi} \Phi_{\text{as}} e^{-\kappa_D x} \quad (\text{IV.177})$$

When approaching the bulk region, the charge density vanishes with a sign ruled by the composition of the Coulomb fluid.

IV.6.4 Case of a plain hard wall ($\epsilon_w = 1$)

In this case the profile density is ruled only by the competition between Coulomb interactions in the fluid and the geometric deformation of screening clouds by the impenetrable wall. According to (IV.167), the expression of the density profile is reduced to

$$\rho_{\alpha}^{HW}(x) = \rho_{\alpha}^B \left\{ 1 - \beta e_{\alpha}^2 \frac{\kappa_D}{2} L^{HW}(\kappa_D(x-b)) - \beta e_{\alpha} \Phi^{HW}(x) \right\} \quad (\text{IV.178})$$

In (IV.178), L^{HW} can be explicitly calculated from (IV.101) with the result (see [Jan82a])

$$L^{HW}(u) = e^{-2u} \left[\frac{1}{2u} + \frac{1}{u^2} + \frac{1}{2u^3} \right] - \frac{1}{u} K_2(2u) \quad (\text{IV.179})$$

where K_2 is a Bessel function. According to (IV.134), M^{HW} is reduced to $\bar{M}^{HW}(x)$. Thus M^{HW} is independent from the species γ and, according to (IV.154),

$$\Phi^{HW}(x) = -\frac{2\pi\beta \left(\sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^B e_{\gamma}^3 \right)}{\kappa_D} \bar{M}^{HW}(\kappa_D(x-b)) \quad (\text{IV.180})$$

where \bar{M}^{HW} depends on $\kappa_D(x-b)$ since it is defined in terms of $L^{HW}(\kappa_D(x-b))$ through (IV.123). Its expression at $u = \kappa_D(x-b)$ coincides with (IV.135) when Δ is set to zero,

$$\bar{M}^{HW}(u) = \int_1^{+\infty} dt \left[\frac{e^{-2tu} - 2te^{-u}}{1 - (2t)^2} \right] \frac{1}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \quad (\text{IV.181})$$

The large-distance behavior of (IV.181) reads

$$\bar{M}^{HW}(u) \underset{u \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2} \left[\ln 3 - 2 + \frac{\pi}{\sqrt{3}} \right] e^{-u} \quad (\text{IV.182})$$

We notice that, according to the bulk local neutrality (IV.24),

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{HW}(x) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B - \frac{\kappa_D^3}{8\pi} L^{HW}(\kappa_D(x-b)) < \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B \quad (\text{IV.183})$$

Since L^{HW} is a positive function, the total particle density is lower than its bulk value at any point : the total particle density undergoes a repulsion at any distance. The charge density profile also takes a simple form near a hard wall

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^{HW}(x) = -\beta \left(\sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^B e_{\gamma}^3 \right) \frac{\kappa_D}{2} [L^{HW}(\kappa_D(x-b)) - \bar{M}^{HW}(\kappa_D(x-b))] \quad (\text{IV.184})$$

where \bar{M}^{HW} is proportional to Φ^{HW} according to (IV.181). We have checked that (IV.184) agrees with the result (32) in Ref. [Gue70]. Since $L^{HW}(0) = 1/3$, $L^{HW}(0) > \bar{M}^{HW}(\kappa_D b; \kappa_D b) = [\ln 3 + 1 - \pi/\sqrt{3}]/8$, while L^{HW} and \bar{M}^{HW} are positive functions of x which decay respectively as $\exp(-2\kappa_D x)/x$ and $\exp(-\kappa_D x)$ when x goes to infinity, the expression (IV.184) implies that the charge density profile is at least a double layer and the sign of the charge density at the wall is fixed by the sign of $\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3$ (in the considered weak coupling regime),

$$\left(\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 \right) \sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha^{HW}(x=b) < 0 \quad (\text{IV.185})$$

The interpretation of (IV.185) is the following. If the magnitudes of positive charges is far larger than those of negative charges, then the layer at the contact with the wall is negatively charged. Moreover, since $\bar{M}^{HW}(0)$ is positive, (IV.180) and (IV.185) imply that

$$\Phi^{HW}(x=b) \sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha^{HW}(x=b) > 0 \quad (\text{IV.186})$$

(IV.186) ensures that if we define the electrostatic capacity of the electric layer as the ratio $\sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha^{HW}(x=b)/\Phi^{HW}(x=b)$, this capacity is positive, as it should.

First we turn to the specific case of a charge-symmetric plasma in a symmetric state. The local neutrality (IV.161) and the vanishing of $\Phi(x)$ (IV.162), which are valid whatever the strength of the coupling inside the plasma may be and for any value of the densities, are retrieved at first order in ε from our expressions. Indeed, according to (IV.180) and (IV.184), $\sum_\alpha \rho_\alpha(x)$ and $\Phi^{HW}(x)$ are both proportional to $\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3$ and this combination vanishes in any charge-symmetric plasma in a symmetric state. In a plasma with an even or odd number of species, for a particular set of densities which satisfies the constraint

$$\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 = 0 \quad (\text{IV.187})$$

the properties (IV.161) and (IV.162) happens to be valid at first order in ε . As a consequence, according to (IV.178) at any point

$$\rho_\alpha^{HW}(x)|_{\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 = 0} < \rho_\alpha^B \quad (\text{IV.188})$$

whereas, when (IV.187) is not met, the latter property is only valid for the total particle density $\sum_\alpha \rho_\alpha^{HW}(x)$, as shown in (IV.183). The result may be interpreted as follows. According to (IV.144), when $\Phi(x=b) = 0$, the ratio $\rho_\alpha^{HW}(x=b)/\rho_\alpha^B$ is only determined by the difference between the effective self-energies $(e_\alpha^2/2)[\phi - v_b](\mathbf{r}, \mathbf{r})$ at the wall and in the bulk. According to the fugacity expansion (IV.128) of the density, when $\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 = 0$ the effective self-energy in the bulk, which is equal to $-e_\alpha^2 \kappa_D/2$, is lower than its value at the hard wall, namely $-e_\alpha^2 \kappa_D/3$: the charge surrounded by its screening cloud with global charge of opposite sign is more stable in the bulk than at the plain wall. A simple reason for this effect is that for all species Coulomb screening is less efficient when polarization clouds are deformed by the presence of the hard wall. As an illustration, we consider a symmetric two-component plasma made of charges e and $-e$. According to charge-symmetry $\rho_+(x) = \rho_-(x)$ and the profile density is drawn in Fig. IV.8:a.

Second, we investigate the case of plasmas which are not in a charge symmetric state and we consider the generic case where $\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 \neq 0$. Then, already at leading order in ε ,

$\Phi^{HW}(x) \neq 0$ and $\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) \neq 0$. If $\sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^B e_{\gamma}^3 > 0$ then $\Phi^{HW}(x) < 0$ for all x . Then for all negatively charged species α^- at any point, according to (IV.178),

$$\rho_{\alpha^-}^{HW}(x) < \rho_{\alpha^-}^B \quad (\text{IV.189})$$

because the geometric and electrostatic effects are both repulsive for them. For positively charged particles, since $|\bar{L}^{HW}(x)|$ decays faster than $\Phi^{HW}(x)$, the attractive effect of the potential drop overcomes the wall repulsion at sufficiently large distances, and $\rho_{\alpha^+}^{HW}(x) - \rho_{\alpha^+}^B$ becomes positive a priori at least at some distance x_0 before decaying to zero when x goes to ∞

$$\rho_{\alpha^+}^{HW}(x) - \rho_{\alpha^+}^B \geq 0 \quad \text{for } x \geq x_0 \quad (\text{IV.190})$$

The result of the competition between the two effects is given by the density on the wall, which reads

$$\rho_{\alpha}^{HW}(x=b) = \rho_{\alpha}^B \left\{ 1 - \frac{1}{6} \beta \kappa_D \left[e_{\alpha}^2 - e_{\alpha} \frac{3}{4} \frac{\sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^B e_{\gamma}^3}{\sum_{\gamma'} \rho_{\gamma'}^B e_{\gamma'}^2} \left(\ln 3 + 1 - \frac{\pi}{\sqrt{3}} \right) \right] \right\} \quad (\text{IV.191})$$

The sign of $\rho_{\alpha}^{HW}(x=b) - \rho_{\alpha}^B$ depends on the particular composition of the plasma.

More precise results about the layer structure of $\rho_{\alpha}^{HW}(x) - \rho_{\alpha}^B$ can be obtained in two special cases. First, in a two-component plasma made of charges e_+ and e_- , the local neutrality in the bulk (IV.24) enforces that

$$\rho_+^{HW}(x) = \rho_+^B \left\{ 1 - \frac{\beta \kappa_D e_+^2}{2} [L^{HW}(\kappa_D(x-b)) - \left[1 + \frac{e_-}{e_+} \right] M^{HW}(\kappa_D(x-b))] \right\} \quad (\text{IV.192})$$

The argument displayed after (IV.184) shows that if $e_+ > |e_-|$ $\rho_+^{HW}(x) < \rho_+^B$ in a strip $b < x < x_0$ whereas $\rho_+^{HW}(x) > \rho_+^B$ for all $x > x_0$ (see Fig. IV.8). As a conclusion, at leading order in ε , the wall repulsion still overcomes the electrostatic attraction arising from Φ^{HW} for the positive charges near the wall and the profile density $\rho_+^{HW}(x) - \rho_+^B$ has the structure of a double layer. This can be seen in Fig. IV.8:b. The double layer of the charge density profile is drawn in Fig. IV.10.

At last, we briefly discuss the case of a three-component plasma with $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B > 0$ and which is made for instance of species $e_1 > 0$, $e_2 > 0$ and $e_3 < 0$. Then $\rho_3(x) < \rho_3^B$ according to (IV.189). However, according to (IV.192), the composition $\{\rho_{\gamma}^B, e_{\gamma}\}_{\gamma=1,\dots,n_s}$ of the fluid may happen to be such that the electrostatic attraction of positive charges overcomes the geometric repulsion from the wall at $x=b$, at least for the species which carries the positive charge e_i with the lowest magnitude, for instance e_2 . Indeed, when $\sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^B e_{\gamma}^3 > 0$, the repulsion of positive charges from the wall is proportional to e_{α}^2 (times L^{HW}), whereas the electrostatic attraction is only linear in e_{α} (and proportional to $\Phi^{HW} < 0$). Then $\rho_2(x=b)$ may happen to be larger than ρ_2^B in spite of the wall geometric repulsion. (If $\rho_2(x=b) < \rho_2^B$ then $\rho_1(x=b) < \rho_1^B$, according to (IV.185) and the neutrality condition (IV.24), and $\rho_1(x) - \rho_1^B$ contains at least a double layer.)

IV.6.5 Dielectric wall

The generic properties of the density profiles when $\epsilon_w \neq 1$ have been discussed in subsection IV.6.3. Here we consider an asymmetric two-component plasma with $e_+ = -2e_-$ and we

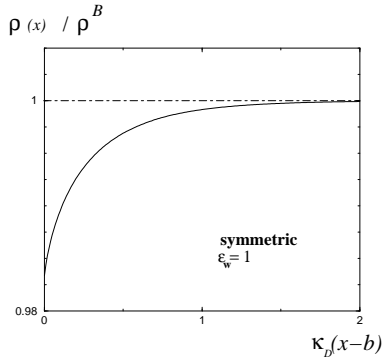


Figure IV.8: a

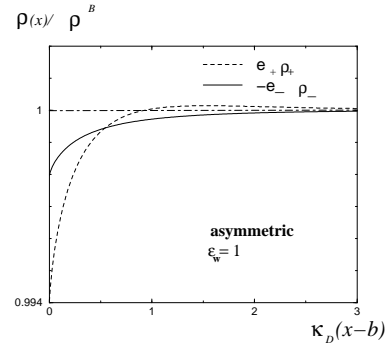


Figure IV.8: b

Figure IV.8: Density profiles in a two-component plasma near a plain hard wall. If the plasma is symmetric (Fig. IV.8:a) $\Phi^{HW}(x) = 0$ and only the geometric repulsion from the wall is involved. The curve is the same as in Ref.[Jan82b]. If the plasma is charge asymmetric with $e_+ = 2|e_-|$ (Fig. IV.8:b), $\Phi^{HW}(x = b) < 0 = \Phi^{HW}(x = +\infty)$ and the competition between the geometric repulsion from the wall and the attraction to the wall by $\Phi^{HW}(x)$ for positive charges results into a double layer structure for $\rho_+(x) - \rho_+^B$. In Figs IV.8:a and IV.8:b $\kappa_D \beta e^2 = 0.01$ and $\kappa_D b = 0.1$.

comment briefly the corresponding figures. The three effects discussed in subsection IV.6.3 interplay.

First we turn to the density profiles. When $\epsilon_w < 1$ the electrostatic repulsion from the wall makes all density profiles at the wall ($x = b$) vanish exponentially fast when b goes to zero (see Fig. IV.9:a).

When $\epsilon_w = 1$ the density at the wall ($x = b$) differs from its bulk value only by a term of order $\varepsilon = \kappa_D \beta e^2 / 2$ (see Fig. IV.7:b).

When $\epsilon_w > 1$ the density at $x = b$ increases as ϵ_w gets larger because of the electrostatic attraction to the wall (see Fig. IV.9:b). Subsequently, the difference $\rho_+(x) - \rho_+^B$, which has a double-layer structure when $\epsilon_w \leq 1$, exhibits a threefold-layer structure when ϵ_w becomes sufficiently large.

The charge density profile $C(x) = e_+ \rho_+(x) + e_- \rho_-(x)$ obeys the same evolution when ϵ_w varies. If $\epsilon_w = 1$, the condition $\rho_+ e_+^3 + \rho_- e_-^3 > 0$ implies that $\Phi^{HW}(x = b) < 0$ and enforces the double layer $\ominus \oplus$ shown in Fig. IV.8:b and discussed after (IV.184). This double layer arises from the balance between the electrostatic force associated with $\Phi(x)$ and created by $C(x)$ itself and the geometric repulsion from the wall due to the deformation of screening clouds. When $\epsilon_w < 1$, the extra electrostatic repulsion from the wall does not destroy the double layer and only enforces the vanishing of $C(x)$ at $x = 0$ when $b = 0$ (see Fig. IV.11:a). When $\epsilon_w > 1$, in the case of positive charges, the electrostatic self-attraction to the wall competes with the opposite effect of $\Phi(x)$ and for high enough values of ϵ_w , $C(x)$ contains three layers $\oplus \ominus \oplus$ (see Fig. IV.11:b). When ϵ_w becomes far larger, the electrostatic self-attraction to the wall is so strong that the sign of $\Phi(x)$ at large distances changes and again there appears a double layer $\oplus \ominus$ but with signs reversed with respect to the situation when $\epsilon_w = 1$ (see Fig. IV.11:c).

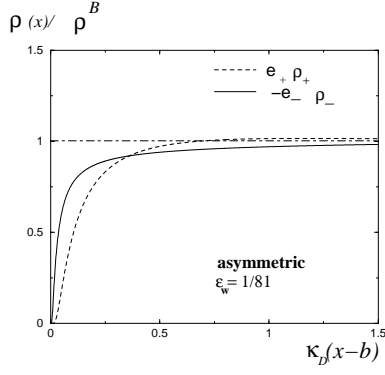


Figure IV.9: a

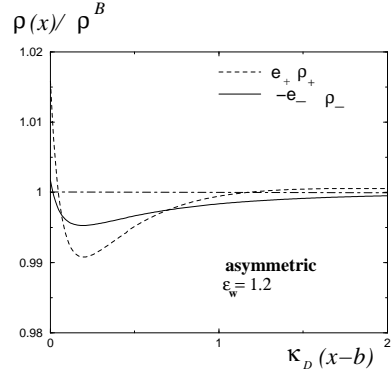


Figure IV.9: b

Figure IV.9: Density profiles in an asymmetric two-component plasma ($e_+ = 2|e_-|$) when ϵ_w varies. In Fig. IV.9:a, $\kappa_D \beta e^2 = 0.1$ and $\kappa_D b = 10^{-5}$, whereas in Fig. IV.9:b, $\kappa_D \beta e^2 = 0.01$, $\kappa_D b = 0.1$ and the values of ϵ_w are given in the figure.

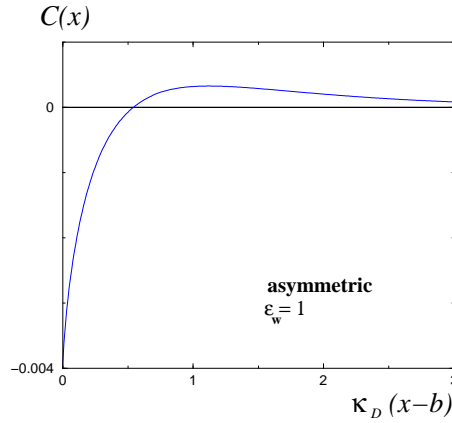


Figure IV.10: Double layer of the charge density profile $C(x) = e_+ \rho_+(x) + e_- \rho_-(x)$ for the asymmetric two-component plasma already considered in Fig. IV.8. $\sum_\gamma \rho_\gamma^B e_\gamma^3 > 0$ in this case and inequality (IV.185) can be checked.

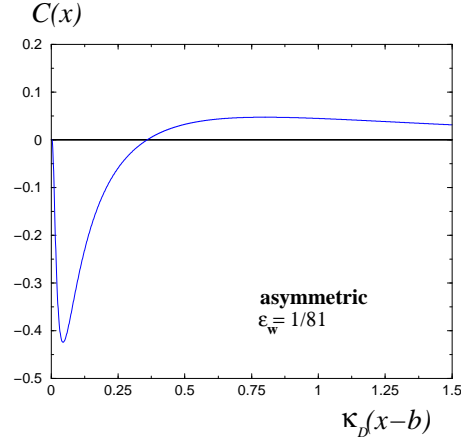


Figure IV.11: a

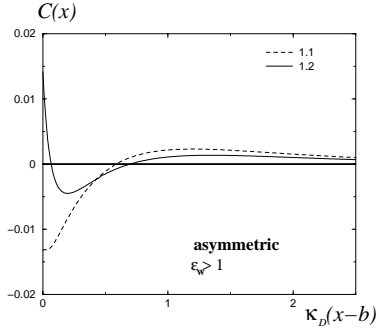


Figure IV.11: b

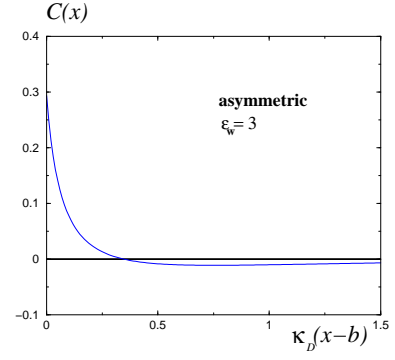


Figure IV.11: c

Figure IV.11: Charge density profiles in the same two-component plasma as in Fig IV.10. In Fig. IV.11:a , $\kappa_D \beta e^2 = 0.1$ and $\kappa_D b = 10^{-5}$ and in Figs. IV.11:b and IV.11:c, $\kappa_D \beta e^2 = \kappa_D b = 0.1$.

IV.7 Comments

IV.7.1 Limiting case of the OCP

The density profile for a one-component plasma (OCP) can be derived from the expression obtained for a two-component plasma by the following trick already tested in Refs. [AP96, Cor98a]. In order to describe a OCP where moving particles carry a positive charge e in a neutralizing uniform background with density ρ , we start from a two-component plasma with $e_+ = e$ and $\rho_+ = \rho$ and we take the limit where e_-/e_+ vanishes while $e_-\rho_- = -e_+\rho_+$ is kept fixed.

The general expression (IV.131) tends to the limit

$$\rho_{OCP} = \rho \theta(x - b) \exp \left[\frac{\Delta \beta e^2 e^{-2\kappa_D x}}{4x} \right] \times \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta \kappa_D e^2 [\bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta) - M_{OCP}(\kappa_D x; \beta \kappa_D e^2/2, \kappa_D b, \Delta)] \right\} \quad (\text{IV.193})$$

where $\kappa_D = \sqrt{4\pi\beta\rho e^2}$, \bar{L} is defined by (IV.101) and (IV.103), while M_{OCP} is equal to the function M_γ defined in (IV.122) and (IV.123) when $\varepsilon_\gamma = \kappa_D \beta e^2/2$. The potential difference with the bulk is

$$\Phi_{OCP} = -\frac{1}{2} \kappa_D e M_{OCP}(\kappa_D x; \beta \kappa_D e^2/2, \kappa_D b, \Delta) \quad (\text{IV.194})$$

We recall that (IV.193) can also be rewritten as

$$\rho_{OCP}(x) = \rho \theta(x - b) e^{-\beta e^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)} [1 - \beta e \Phi_{OCP}(x)] \quad (\text{IV.195})$$

where $V_{\text{self}}^{\text{sc}}(x)$ is given in (IV.10). Moreover, we notice that, by using (IV.10), the definitions (IV.123) and (IV.124) in the case of M_{OCP} may be rewritten as

$$\frac{1}{2} \int_{\tilde{b}}^{+\infty} d\tilde{x}' \left[e^{-\beta e^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}}(\tilde{x}')} - 1 \right] \left[e^{-|\tilde{x} - \tilde{x}'|} + e^{-(\tilde{x} + \tilde{x}' - 2\tilde{b})} \right] = \beta e \Phi_{OCP}(x; \tilde{b}) + \mathcal{O}(\varepsilon_D^2) \quad (\text{IV.196})$$

IV.7.2 Comparison with previous results

The expression (IV.193) is valid at any distance from the wall and for any value of Δ and $\kappa_D b$. Let us see how it can be compared with the expression (3.21) in Ref.[Ala83] obtained in the case $\Delta < 0$ and $b = 0$, and for distances $x \gg \beta e^2$. (The expressions in Ref.[Ala83] will be denoted by a superscript *.)

Alastuey starts from the BGY equation (IV.136) and directly replaces the Ursell function by its Debye approximation $-\beta e^2 \kappa_D \tilde{\phi}^{(0)}(\kappa_D \mathbf{r}, \kappa_D \mathbf{r}'; \Delta)$. The equation (3.17) in Ref.[Ala83] – which is analogous to our equation (IV.149) – involves the screened self-energy calculated at leading order as in the present paper and given in (IV.155)

$$V_{\text{self}}^{\text{sc}*}(x) = \varepsilon L(\kappa_D x; b = 0, \Delta) \quad (\text{IV.197})$$

However the equation (3.17) in Ref.[Ala83] is solved only for distances $x \gg \beta e^2$ which are large enough to allow one to replace $U(\mathbf{r})$, defined in our equation (IV.152), by zero. The corresponding approximated Φ_{OCP}^* is solution of

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi_{OCP}^* - \kappa_D^2 \Phi_{OCP}^* = -\frac{\kappa_D^2}{\beta e} e^{-\beta e^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}*}(\tilde{x})} \quad (\text{IV.198})$$

Therefore, according to the result (IV.94) of our analysis of the non approximated equation (IV.152), the expression of Φ_{OCP}^* given in Eq.(3.20) of Ref.[Ala83] coincides with our formula (IV.196). According to the Poisson equation which relates Φ_{OCP}^* and the charge density $e[\rho(x) - \rho]$

$$\rho_{OCP}^*(x) = \rho \left[e^{-\beta e^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}*}(x)} - \beta e \Phi_{OCP}^*(x) \right] \quad x \gg \beta e^2 \quad (\text{IV.199})$$

Eventually the result (IV.199) does coincide with the $x \gg \beta e^2$ limit of the expression (IV.195) which is valid for any x . Our ability to handle with all distances relies on two progresses with respect to the approach of Ref.[Ala83]. First, we extract from the expression of $e_{\alpha}^2 V_{\text{self}}^{\text{sc}*}(x)$ the part which diverges as the bare self-energy $\Delta e_{\alpha}^2/(4x)$ when x approaches the wall and which enforces the vanishing of the density at the wall when $b = 0$. Second, we are able to disentangle this short-range effect from the long-range exponential screening through our systematic method of expansion introduced in subsection IV.4.6

IV.8 Appendix A

In this appendix we show that, when $U_j(\tilde{x})$ vanishes at large distances at least as fast as $1/\tilde{x}$, $H_j^{+*}(\tilde{x})$ is the only solution of the integral equation (IV.76). $H_j^{+*}(x; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b})$ obeys the nonhomogeneous differential equation

$$\frac{d^2 H_j^+}{d\tilde{x}^2} - 2\sqrt{1+q^2} \frac{dH_j^+}{d\tilde{x}} - U_j(\tilde{x}) H_j^+ = U_j(\tilde{x}) \quad (\text{IV.200})$$

and satisfies the following boundary conditions

$$H_j^{+*}(\tilde{b}; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b}) = 0 \quad (\text{IV.201})$$

and

$$\lim_{\tilde{x} \rightarrow +\infty} e^{-\tilde{x}\sqrt{1+q^2}} H_j^{+*}(\tilde{x}; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b}) = 0 \quad (\text{IV.202})$$

By using the extra change of function $G_j(\tilde{x}) = \exp \left[-2\tilde{x}\sqrt{1+q^2} \right] dH_j^+/d\tilde{x}$ the problem is reduced to a first order differential equation which relates $dG_i/d\tilde{x}$ to H_j^+ . The formal integration of the latter equation leads to the relation

$$H_j^+(\tilde{x}; \sqrt{1+q^2}, \tilde{b}) = a_0 + a_1 e^{2\tilde{x}\sqrt{1+q^2}} - \mathcal{L}_{U_j} \left[1 + H_j^+; 2\sqrt{1+q^2}, \tilde{b} \right] \quad (\text{IV.203})$$

where \mathcal{L}_{U_j} is the linear operator defined in (IV.77).

When U_j tends to zero at least as fast as U_0/\tilde{x} when \tilde{x} goes to infinity (with U_0 a constant), the boundary conditions (IV.201) and (IV.202) imply that the integration constants a_0 and

a_1 are in fact equal to zero in the case of H_j^{+*} . Indeed, the hypothesis about U_j means that there exists some \tilde{x}_0 such that

$$\forall \tilde{x} \geq \tilde{x}_0 \quad |U_j(\tilde{x})| \leq \frac{U_0}{\tilde{x}} \quad (\text{IV.204})$$

On the other hand, according to (IV.202), for any given real $M > 0$ there exists some \tilde{x}_1 such that

$$\forall \tilde{x} \geq \tilde{x}_1(M) \quad e^{-\tilde{x}\sqrt{1+q^2}} |1 + H_j^{+*}(\tilde{x})| < M \quad (\text{IV.205})$$

Since $\exp(\gamma v)$ is an increasing function of v , (IV.204) and (IV.205) combined with properties of integrals lead to the inequality

$$\begin{aligned} \left| \mathcal{L}_{U_j} \left[1 + H_j^{+*}; 2\sqrt{1+q^2}, \tilde{b} \right] (\tilde{x}) \right| &\leq \mathcal{L}_{|U_j|} \left[1 + H_j^{+*}; 2\sqrt{1+q^2}, \tilde{b} \right] (\tilde{x}_2) \\ &\quad + MU_0 e^{\tilde{x}\sqrt{1+q^2}} \mathcal{L}_{1/t} \left[1; \sqrt{1+q^2}, \tilde{x}_2 \right] (\tilde{x}) \end{aligned} \quad (\text{IV.206})$$

with $\tilde{x}_2 = \sup(\tilde{x}_0, \tilde{x}_1)$. In (IV.206), the left term in the upperbound is independent from \tilde{x} while the right term can be calculated explicitly. An integration by parts leads to the result

$$\mathcal{L}_{1/t} \left[1; \gamma, \tilde{b} \right] (\tilde{x}) = \frac{1}{\gamma} \left[\ln(\gamma \tilde{x}) + B(\gamma \tilde{x}; \gamma \tilde{b}) \right] \quad (\text{IV.207})$$

where $B(\gamma \tilde{x}; \gamma \tilde{b})$ is a continuous function of \tilde{x} which has a finite limit when \tilde{x} goes to $+\infty$ and which tends to $-\ln \tilde{b}$ when \tilde{x} approaches the value \tilde{b} . Indeed,

$$B(\gamma \tilde{x}; \gamma \tilde{b}) \equiv - \left[e^{\gamma \tilde{x}} \text{Ei}(-\gamma \tilde{x}) - e^{\gamma \tilde{b}} \text{Ei}(-\gamma \tilde{b}) \right] - \ln(\gamma \tilde{b}) \quad (\text{IV.208})$$

where $\text{Ei}(-u)$ denotes the Exponential-Integral function defined for $u > 0$ as $\text{Ei}(-u) \equiv -\int_u^{+\infty} dt \exp(-t)/t$. As a consequence of (IV.206) and (IV.207), in the large- x limit $\exp(-2\tilde{x}\sqrt{1+q^2}) \mathcal{L}_{U_j} [1 + H_j^+]$ vanishes as well as $\exp \left[-2\tilde{x}\sqrt{1+q^2} \right] H_j^+$ (according to (IV.202)) so that a_1 in (IV.203) proves to be zero. Then the definition (IV.77) together with the choice (IV.201) enforce that a_0 is also equal to zero.

IV.9 Appendix B

In the present appendix we study the structure of the ε -expansions of the functions H_U defined by the series representation (IV.78).

IV.9.1 Bounds for the H_{U_j} 's

According to definition (IV.77) and integration properties, the linear operator \mathcal{L}_U defined in (IV.77) has the following properties,

$$|\mathcal{L}_U[f]| \leq \mathcal{L}_{|U|}[|f|] \quad (\text{IV.209})$$

$$|U| < U' \Rightarrow \mathcal{L}_{|U|}[|f|] \leq \mathcal{L}_{U'}[|f|] \quad (\text{IV.210})$$

and

$$0 \leq f \leq g \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \mathcal{L}_{|v|}[f] \leq \mathcal{L}_{|v|}[g] \quad (\text{IV.211})$$

Therefore, by a recurrence argument, the series representation (IV.78) of H_U leads to the following result

$$\text{if } |U| \leq U' \quad \text{then} \quad |H_U| \leq H_{-U'} \quad (\text{IV.212})$$

In the present appendix we will omit all irrelevant indices and coefficients and we consider only the prototype functions

$$U_1(\tilde{x}; \varepsilon) = e^{\Delta \frac{\varepsilon}{2\tilde{x}}} - 1 \quad (\text{IV.213})$$

and

$$U_2(\tilde{x}; \varepsilon; \tilde{b}) = e^{\varepsilon F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})} - 1 \quad (\text{IV.214})$$

where $F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})$ is a continuous function of \tilde{x} in the interval $\tilde{b} \leq \tilde{x} < +\infty$, which is bounded by a function as follows, for all $\tilde{x} > \tilde{b}$:

$$\left| F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \right| \leq M_F(\varepsilon/\tilde{b})g(\tilde{x}) \quad (\text{IV.215})$$

where $g(\tilde{x})$ is a continuous function integrable in the interval $[\tilde{b}, +\infty[$. Subsequently for all $\tilde{x} \geq \tilde{b}$

$$F(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \leq M_F(\varepsilon/\tilde{b})M_g(\tilde{b}) \equiv M_2(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b}) \quad (\text{IV.216})$$

where $M_g(\tilde{b})$ denotes the upper bound of g in the range $\tilde{b} \leq \tilde{x} < +\infty$. Bounds upon the potentials U_j 's are derived by noticing that for all reals v

$$\begin{cases} |e^{-|v|} - 1| \leq |v| \\ 0 \leq e^{|v|} - 1 \leq |v|e^{|v|} \end{cases} \quad (\text{IV.217})$$

((IV.217) is a direct consequence of the series representation of the exponential.) (IV.217) implies that

$$|U_1(\tilde{x}; \varepsilon)| < U_1^{\max} \equiv \varepsilon_1 \frac{1}{\tilde{x}} \quad (\text{IV.218})$$

where $\varepsilon_1 = \varepsilon M_1(\varepsilon/\tilde{b}, \Delta)$ and

$$M_1(\varepsilon/\tilde{b}, \Delta) = \frac{\Delta}{2} e^{\frac{\Delta}{2} \frac{\varepsilon}{\tilde{b}}} \quad \text{if } \Delta > 0 \quad (\text{IV.219a})$$

$$= \frac{|\Delta|}{2} \quad \text{if } \Delta < 0 \quad (\text{IV.219b})$$

Besides, if the sign of $F(\tilde{x})$ depends on \tilde{x} , $F(\tilde{x})$ may be written as $F(\tilde{x}) = F_+(\tilde{x}) - F_-(\tilde{x})$ with $F_+(\tilde{x}) = F(\tilde{x})$ if $F(\tilde{x}) > 0$ and $F_+(\tilde{x}) = 0$ otherwise, while $F_-(\tilde{x}) = -F(\tilde{x})$ if $F(\tilde{x}) < 0$

0 and $F_-(\tilde{x}) = 0$ otherwise. With these definitions $|F(\tilde{x})| = F_+(\tilde{x}) + F_-(\tilde{x})$. Using the decomposition

$$e^{\varepsilon F} - 1 = (e^{\varepsilon F_+} - 1) e^{-\varepsilon F_-} + (e^{-\varepsilon F_-} - 1) \quad (\text{IV.220})$$

together with (IV.215) and (IV.217), we get

$$|U_2(\tilde{x}; \varepsilon, b)| \leq U_2^{\max} \equiv \varepsilon_2 g(\tilde{x}) \quad (\text{IV.221})$$

where $\varepsilon_2 = \varepsilon M_2(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b})$ and

$$M_2(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b}) = M_F(\varepsilon/\tilde{b}) \exp \left[\varepsilon M_F(\varepsilon/\tilde{b}) M_g(\tilde{b}) \right] \quad (\text{IV.222})$$

The bounds (IV.218) and (IV.221) about the \bar{U}_j 's ensure that, according to (IV.212)

$$H_{U_1} \leq H_{-\varepsilon_1/t} \quad \text{and} \quad H_{U_2} \leq H_{-\varepsilon_2 g} \quad (\text{IV.223})$$

As shown in the following, some information about the structure of the ε -expansions of the H_{U_j} 's can be derived from (IV.223). In particular in both cases, the linearity of integrals ensures that the n^{th} term in the series (IV.78) for $H_{-U_j^{\max}}$ is exactly of order ε_j^n , which is not the case when $U(\tilde{x}, \varepsilon)$ is not a linear function of ε .

IV.9.2 ε -expansions of bounds for the H_{U_j} 's

First we consider $H_{-\varepsilon g}$. A mere integration by parts allows one to show that when $g(t)$ is positive, integrable at large t and continuous for $\tilde{b} \leq t < +\infty$,

$$\mathcal{L}_g[1](\tilde{x}) \leq \int_{\tilde{b}}^{+\infty} dt g(t) \equiv G(\tilde{b}) \quad (\text{IV.224})$$

Since $\mathcal{L}_{-\varepsilon g}[1] = -\varepsilon \mathcal{L}_g[1]$, a recurrence argument proves that the n^{th} term in the series representation (IV.78) of $H_{-\varepsilon g}$ is a positive function of x which is lower than $\left[\varepsilon G(\tilde{b}) \right]^n$. $H_{-\varepsilon g}(\tilde{x})$ is lower than a geometric series which can be resummed with the result

$$H_{-\varepsilon g}(\tilde{x}) \leq \frac{\varepsilon G(\tilde{b})}{1 - \varepsilon G(\tilde{b})} \quad (\text{IV.225})$$

Therefore $H_{-\varepsilon g}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})$ can be written as an ε -expansion whose coefficients are bounded functions of \tilde{x}

$$H_{-\varepsilon g}(\tilde{x}) = \sum_{n=1}^{+\infty} \varepsilon^n G_n(\tilde{x}; \tilde{b}) \quad (\text{IV.226})$$

with $G_n(\tilde{x}; \tilde{b}) \leq G_n(\tilde{b})$ for all $\tilde{x} \geq \tilde{b}$.

When $U(\tilde{x}) = \varepsilon/\tilde{x}$ the starting equation (IV.200) satisfied by H_U , is exactly solvable and the formal series (IV.78) must coincide with the ε -expansion of the explicit exact solution. More precisely, $\exp(-x) [1 + H_{\varepsilon/t}(x)]$ is a solution of the stationary radial Schroedinger equation for a quantum state with zero angular kinetic momentum and a negative energy -1, in the Coulomb potential $-\varepsilon/r$ in dimensionless units, and with boundary conditions (IV.201)

and (IV.202). ((IV.201) is different from the corresponding condition in a Hydrogen atom.) The equation is

$$\frac{d^2 h}{d\tilde{x}^2} + \left[\frac{\varepsilon}{\tilde{x}} - 1 \right] h = 0 \quad (\text{IV.227})$$

The solutions of (IV.227) are well-known : with the boundary conditions (IV.201) and (IV.202)

$$1 + H_{\varepsilon/t}(\tilde{x}) = A(\varepsilon, \tilde{b}) e^{\tilde{x} - \tilde{b}} W_{\varepsilon/2, 1/2}(2\tilde{x}) \quad (\text{IV.228})$$

where $A(\varepsilon, \tilde{b}) = \left[W_{\varepsilon/2, 1/2}(2\tilde{b}) \right]^{-1}$ and W is the Whittaker function. Up to a normalization factor

$$W_{\varepsilon/2, 1/2}(2\tilde{x}) \propto \int_0^{+\infty} dt \exp(-t) \left[1 + \frac{2\tilde{x}}{t} \right]^{\varepsilon/2} \quad (\text{IV.229})$$

The structure of the ε -expansion of $H_{\varepsilon/t}$ can be derived either from the ε -expansion of the above integral representation of $W_{\varepsilon/2, 1/2}(2\tilde{x})$ or from the series representation (IV.78) which is also an ε -expansion of $H_{\varepsilon/t}$, since the n^{th} term is exactly of order ε^n because of the linearity property of integration. We choose to exhibit the second derivation in order to illustrate how the series representation provides information. A recurrence scheme using an integration by parts and the fact that $\mathcal{L}_{1/t}[f(\gamma t); \gamma, \tilde{b}](\tilde{x}) = (1/\gamma) \mathcal{L}_{1/t}[f(t); 1, \gamma\tilde{b}](\gamma\tilde{x})$ allows one to show a generalization of (IV.207) for $\gamma = 2$,

$$\mathcal{L}_{1/t} \left[(\ln 2t)^p; 2, \tilde{b} \right] (\tilde{x}) = \frac{1}{2(p+1)} (\ln 2\tilde{x})^{p+1} + \sum_{n=1}^p A_{p,n} (\ln 2\tilde{x})^n + B_p(\tilde{x}, \tilde{b}) \quad (\text{IV.230})$$

where $B_p(\tilde{x}, \tilde{b})$ is a bounded function of \tilde{x} when $\tilde{x} > \tilde{b}$. Since the n^{th} term in the series (IV.78) for $U = \varepsilon/t$ is exactly proportional to ε^n , a recurrence scheme readily shows that the structure of the ε -expansion of $H_{\varepsilon/t}(\tilde{x})$ reads

$$H_{\varepsilon/t}(\tilde{x}) = \sum_{n=1}^{+\infty} \varepsilon^n \left[\frac{1}{n!} \left(\frac{\ln 2\tilde{x}}{2} \right)^n + b_{n-1} (\ln 2\tilde{x})^{n-1} + b_1 \ln(2\tilde{x}) + B_n^*(\tilde{x}, \tilde{b}) \right] \quad (\text{IV.231})$$

In (IV.231) $B_n^*(\tilde{x}, \tilde{b})$ is a function which is bounded for $\tilde{x} > \tilde{b}$ and the coefficient at every order ε^n vanishes when $\tilde{x} = \tilde{b}$ (because $\mathcal{L}_{1/t}[f](\tilde{x} = \tilde{b}) = 0$). This coefficient diverges as $(1/n!) (\ln(2\tilde{x})/2)^n$ at large x and the summation over the leading asymptotic behaviors at all orders in ε can be performed explicitly with the result

$$H_{\varepsilon/t}(\tilde{x}) \underset{\tilde{x} \rightarrow +\infty}{\sim} e^{\frac{\varepsilon}{2} \ln(2\tilde{x})} = (2\tilde{x})^{\varepsilon/2} \quad (\text{IV.232})$$

The asymptotic behavior (IV.232) indeed coincides with the leading large-distance behavior of the explicit solution (IV.228) derived by using the integral representation (IV.229),

$$W_{\varepsilon/2, 1/2}(2\tilde{x}) \underset{\tilde{x} \rightarrow +\infty}{\sim} (2\tilde{x})^{\varepsilon/2} e^{-\tilde{x}} \left[1 - \frac{\varepsilon(2+\varepsilon)}{8\tilde{x}} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\tilde{x}^2}\right) \right] \quad (\text{IV.233})$$

IV.9.3 Exact solution at first order in ε

First, the fact that the upper bounds $U_j^{\max}(\tilde{x}; \varepsilon_j, \tilde{b})$'s upon the U_j 's are of the form

$$U_j^{\max}(\tilde{x}; \varepsilon_j, \tilde{b}) = \varepsilon_j V_j^{\max}(\tilde{x}) \quad (\text{IV.234})$$

(where ε_1 and ε_2 are defined in (IV.218) and (IV.221)) allows one to show that

$$H_{U_j} = -\mathcal{L}_{U_j}[1] + \sum_{n=2}^{+\infty} \varepsilon^n a_{j,n}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \quad (\text{IV.235})$$

with for all $\tilde{x} \geq \tilde{b}$,

$$|a_{j,n}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b})| \leq \left[M_j(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b}) \right]^n A_{j,n}(\tilde{x}, \tilde{b}^{j-1}) \quad (\text{IV.236})$$

where the M_j 's are defined in (IV.219a) and (IV.222). In (IV.236) $A_{1,n}(x; \varepsilon, b)$ does not diverge faster than $(\ln \tilde{x})^n$ when \tilde{x} goes to infinity, while $A_{2,n}(\tilde{x}; \tilde{b})$ is a bounded function of \tilde{x} for all $\tilde{x} \geq \tilde{b}$. The demonstration is the following. According to the series representation (IV.78) for H_{U_j} , the inequalities (IV.209) and (IV.210) together with the proportionality relation (IV.234) lead to

$$|H_{U_j} + \mathcal{L}_{U_j}[1]| \leq \sum_{n=2}^{+\infty} \varepsilon_j^n \mathcal{L}_{V_j^{\max}} \left[\mathcal{L}_{V_j^{\max}} \cdots \left[\mathcal{L}_{V_j^{\max}}[1] \right] \cdots \right] \quad (\text{IV.237})$$

where the coefficient of ε_j^n contains n operator $\mathcal{L}_{V_j^{\max}}$. (IV.237) implies that the sum in (IV.235) indeed starts at the order ε^2 . Moreover, according to (IV.78), the right term in (IV.237) may be written as

$$\varepsilon_j^2 \mathcal{L}_{V_j^{\max}} \left[\mathcal{L}_{V_j^{\max}} \left[H_{-U_j^{\max}} + \mathcal{L}_{-U_j^{\max}}[1] \right] \right] \quad (\text{IV.238})$$

The explicit structures of the ε_j -expansions (IV.226) and (IV.231) for the $H_{-U_j^{\max}}$'s together with the results (IV.207) and (IV.224) for $\mathcal{L}_{-U_j^{\max}}$ imply that

$$|H_{U_j} + \mathcal{L}_{U_j}[1]| \leq \sum_{n=2}^{+\infty} \varepsilon_j^n A_{j,n}(\tilde{x}; \tilde{b}^{j-1}) \quad (\text{IV.239})$$

where the $A_{j,n}$ have the properties given after (IV.236).

Second, we show that the ε -expansion of $\mathcal{L}_{U_j}[1] - \mathcal{L}_{U_j^{\text{lin}}}[1]$ starts at order ε^2 , where the linearized potential U_j^{lin} is the first order term in the expansion of the exponential involved in the definitions (IV.213) and (IV.214) of the U_j 's. More precisely

$$\mathcal{L}_{U_j}[1] = \mathcal{L}_{U_j^{\text{lin}}}[1] + \varepsilon^2 R_{L_j}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \quad (\text{IV.240})$$

where for all $\tilde{x} \geq \tilde{b}$, R_{L_j} is a bounded function of \tilde{x} and the dependence of its bound $M_{L_j}(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b})$ upon ε is entirely contained in $M_1(\varepsilon/b)$ if $j = 1$ or in $[M_F(\varepsilon/\tilde{b})]^2 \exp[\varepsilon M_F(\varepsilon/\tilde{b}) - M_g(\tilde{b})]$ if $j = 2$. (IV.240) is derived as follows. First we notice that

$$\mathcal{L}_{U_j}[1] - \mathcal{L}_{U_j^{\text{lin}}}[1] = \mathcal{L}_{U_j - U_j^{\text{lin}}}[1] \quad (\text{IV.241})$$

Moreover for all reals v

$$\begin{cases} |e^{-|v|} - 1 + |v| \leq v^2 \\ e^{|v|} - 1 - |v| \leq v^2 e^{|v|} \end{cases} \quad (\text{IV.242})$$

so that

$$|U_1(\tilde{x}; \varepsilon) - U_1^{\text{lin}}(\tilde{x}; \varepsilon)| \leq \frac{|\Delta|}{2} M_1(\varepsilon/\tilde{b}) \varepsilon^2 \frac{1}{x^2} \quad (\text{IV.243})$$

A decomposition similar to (IV.220) reads

$$e^{\varepsilon F} - 1 - \varepsilon F = (e^{\varepsilon F_+} - 1 - \varepsilon F_+) e^{-\varepsilon F_-} + \varepsilon F_+ (e^{-\varepsilon F_-} - 1) + (e^{-\varepsilon F_-} - 1 + \varepsilon F_-) \quad (\text{IV.244})$$

and we get

$$|U_2(\tilde{x}; \varepsilon) - U_2^{\text{lin}}(\tilde{x}; \varepsilon)| \leq M_F(\varepsilon/\tilde{b}) M_2(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b}) \varepsilon^2 g^2(\tilde{x}) \quad (\text{IV.245})$$

According to (IV.210), the latter bounds together with (IV.241) imply that

$$|\mathcal{L}_{U_j}[1] - \mathcal{L}_{U_j^{\text{lin}}}[1]| \leq \varepsilon^2 \mathcal{L}_{g_j}[1] \quad (\text{IV.246})$$

where $g_1(\tilde{x}) = (|\Delta|/2) M_1(\varepsilon/\tilde{b}) 1/x^2$ and $g_2(\tilde{x}) = M_F(\varepsilon/\tilde{b}) M_2(\varepsilon/\tilde{b}, \tilde{b}) g_2(\tilde{x})$. Since $1/\tilde{x}^2$ as well as $g(\tilde{x})^2$ are continuous for $\tilde{x} \geq \tilde{b}$ and integrable when \tilde{x} goes to ∞ , the result (IV.224) can be applied to the g_j 's and leads to (IV.240).

Subsequently, according to (IV.235) and (IV.240)

$$H_{U_j}(\tilde{x}) = -\mathcal{L}_{U_j^{\text{lin}}}[1](\tilde{x}) + \varepsilon^2 R_{U_j}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \quad (\text{IV.247})$$

where if ε/\tilde{b} and \tilde{b} are kept fixed, $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_{U_j}(\tilde{x}, \varepsilon, \tilde{b}) < +\infty$ and $R_{U_j}(\tilde{x}, \varepsilon, \tilde{b})$ does not diverge faster than $\tilde{x}^{p(\varepsilon)}$ with $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} p(\varepsilon) = 0$ when \tilde{x} goes to $+\infty$. We recall that the result (IV.247) holds for a potential $U_j(\tilde{x}; \varepsilon)$ which may be not bounded for all $\tilde{x} \geq 0$. The only hypotheses about $U_j(\tilde{x}; \varepsilon)$ are that $U_j(\tilde{x}; \varepsilon)$ tends to zero at least as fast as ε/\tilde{x} when \tilde{x} becomes larger than 1. The property (IV.247) can be applied to U_j^{lin} and we get

$$H_{U_j}(\tilde{x}) - H_{U_j^{\text{lin}}}(\tilde{x}) = \varepsilon^2 \left[R_{U_j}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) - R_{U_j^{\text{lin}}}(\tilde{x}; \varepsilon, \tilde{b}) \right] \quad (\text{IV.248})$$

The solutions of the homogeneous equations (IV.200) for U_j and U_j^{lin} respectively coincide only at the first order in their ε -expansions.

Chapitre V

Réponse d'un fluide coulombien au potentiel d'une paroi conductrice

J.-N. Aqua and F. Cornu

Article en préparation pour JOURNAL OF STATISTICAL PHYSICS

L'étude des fluides coulombiens au voisinage d'un conducteur porté à un potentiel donné est dès le départ différente de celle concernant les parois diélectriques. En effet les propriétés électrostatiques d'une telle frontière ne se limitent plus à une simple réponse induite, avec une constante relative ϵ_w qui serait infinie : il faut aussi considérer l'influence sur le fluide du potentiel imposé au conducteur, caractéristique d'un champ extérieur auquel est soumis le fluide. La grandeur conjuguée de ce potentiel est la charge qui peut apparaître sur la paroi, en provenance du générateur imposant un potentiel constant. À l'équilibre, cette charge permet d'assurer l'électroneutralité globale du système (cf. (II.20)). Pour que la notion de potentiel imposé ait un sens, il faut aussi considérer l'existence d'un autre conducteur puisque seules doivent compter les différences de potentiel. Pour simplifier, on supposera que cette deuxième paroi est très éloignée de la paroi étudiée, le très éloigné s'entendant par rapport à la longueur d'écran de Debye du fluide coulombien. On s'attend en effet à ce que, comme on l'a constaté dans le cas d'un mur diélectrique, l'effet d'écran assure que les variations de potentiel s'effectuent dans le fluide coulombien sur cette longueur d'écran. Après avoir redéfini le système, nous verrons les analogies et les différences avec le cas d'une paroi diélectrique (cf. section V.1 et V.2). Nous pourrons alors donner les profils de densité (cf. section V.3), différence de potentiel et densités de charge (cf. section V.4). Notre étude se situe dans les limites de faible couplage :

$$\Gamma^{3/2} = \left(\frac{\beta e^2}{a \epsilon_s} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (\text{V.1})$$

de deux parois très éloignées l'une de l'autre :

$$\frac{d}{\xi_D} \ll 1 \quad (\text{V.2})$$

où d est la distance entre les parois et ξ_D la longueur d'écran de Debye (avec les mêmes notations que précédemment) et d'un faible potentiel extérieur :

$$\beta e V \ll 1 \quad (\text{V.3})$$

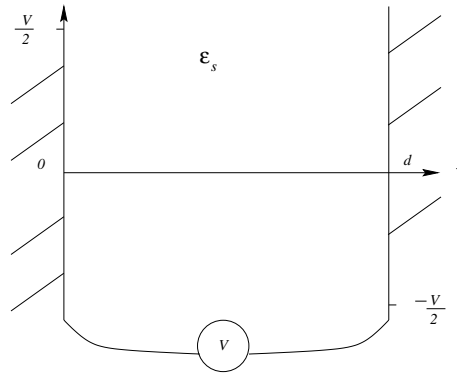


Figure V.1: Système étudié

V.1 Modèle

V.1.1 Énergie potentielle

Considérons un plasma coulombien entre deux parois conductrices. L'énergie du système peut être obtenue en calculant le travail à fournir pour amener les particules dans le système de manière quasi-statique, ce qui nous donnera accès aux potentiels chimiques. Considérons donc (cf. figure V.1) l'espace compris entre deux conducteurs plans parallèles, rempli éventuellement d'un solvant décrit comme un fond continu de constante diélectrique ϵ_s . Les coordonnées cartésiennes sont notées de la même manière que précédemment. Les deux conducteurs sont séparés d'une distance d et sont soumis à une différence de potentiel V imposée par un générateur extérieur : on considère une situation où l'électrode en $x = 0$ est portée au potentiel $\frac{V}{2}$ et l'autre à $-\frac{V}{2}$. Quand l'espace entre les conducteurs contient des charges e_i aux positions \mathbf{r}_i , le potentiel électrostatique $v(\mathbf{r}; \{e_i, \mathbf{r}_i\}, V)$ est solution de l'équation de Poisson avec les conditions aux limites idoines :

$$\Delta_{\mathbf{r}} v(\mathbf{r}; \{e_i, \mathbf{r}_i\}, V) = -\frac{4\pi}{\epsilon_s} \sum_i e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{V.4a})$$

$$v(\mathbf{r}; \{e_i, \mathbf{r}_i\}, V) = \frac{V}{2} \quad \text{si } x = 0 \quad (\text{V.4b})$$

$$v(\mathbf{r}; \{e_i, \mathbf{r}_i\}, V) = -\frac{V}{2} \quad \text{si } x = d \quad (\text{V.4c})$$

On trouve la solution par superposition, faisant intervenir une série infinie de charges images : les images des charges e_i par rapport aux deux conducteurs puis les images des images etc :

$$v(\mathbf{r}; \{e_i, \mathbf{r}_i\}, V) = \sum_i \frac{e_i}{\epsilon_s} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x - x_i + 2nd)^2 + (\mathbf{y} - \mathbf{y}_i)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x + x_i + 2nd)^2 + (\mathbf{y} - \mathbf{y}_i)^2}} \right\} + \frac{V}{2} \left(1 - \frac{2x}{d} \right) \quad \text{pour } 0 \leq x \leq d \quad (\text{V.5})$$

On peut simplifier rigoureusement cette série infinie. Quand on se limite à étudier le potentiel dans l'espace $0 \leq x \leq d/2$, quelles que soient les positions des charges e_i , on peut majorer :

$$\sum_{n=-\infty, n \neq 0}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x - x_i + 2nd)^2 + (\mathbf{y} - \mathbf{y}_i)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x + x_i + 2nd)^2 + (\mathbf{y} - \mathbf{y}_i)^2}} \right\} \leq \frac{5}{d} \quad (\text{V.6})$$

Dans le poids de Boltzmann de l'énergie potentielle, les termes autres que $n = 0$ dans (V.5) contribueront à l'ordre $\beta e^2/d \ll \xi_D/d \ll 1$ dans les limites de faible couplage et d'un grand écart entre les deux plaques.

De plus, on peut dire que quand la distance entre les deux conducteurs est très grande devant la longueur d'écran, on s'attend à ce que les propriétés du plasma deviennent indépendantes de la présence des deux parois hormis au niveau des doubles couches localisées sur quelques longueurs de Debye au voisinage des conducteurs. On suppose donc qu'on peut se limiter à étudier une moitié du système et obtenir l'autre par raccordement *en les supposant statistiquement découplées*. Cette hypothèse pourra être vérifiée a posteriori sur les résultats obtenus.

On calcule ensuite le travail pour amener les particules du plasma, une à une, dans l'espace d'étude ($0 \leq x \leq d/2$), en retirant les énergies propres de constitution des charges ¹. On trouve alors que pour amener des particules de charge e_i aux positions \mathbf{r}_i , il faut fournir un travail électrique :

$$U_{\text{elect}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{\epsilon_s} v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \frac{1}{4} \sum_i \frac{e_i^2}{\epsilon_s x_i} + \sum_i e_i \frac{V}{2} \left(1 - \frac{2x_i}{d} \right) \quad (\text{V.7})$$

L'interaction entre particules $v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ a la même expression que précédemment (II.8) en prenant la limite $\epsilon_w \rightarrow \infty$:

$$v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^*|} \quad (\text{V.8})$$

v_w satisfait l'équation de Poisson avec les conditions aux limites (pour $x_j > 0$) :

$$\Delta_{\mathbf{r}_i} v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = -4\pi\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (\text{V.9a})$$

$$v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0 \quad \text{si } x_i = 0 \quad (\text{V.9b})$$

$$v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \rightarrow 0 \quad \text{si } |\mathbf{r}_i| \rightarrow \infty \quad (\text{V.9c})$$

L'énergie d'interaction d'une particule avec son image a la même expression que V_{self} (IV.14), en faisant $\epsilon_w \rightarrow \infty$ (i.e. $\Delta = 1$). Par rapport au cas d'une paroi simple ou diélectrique, le travail (V.7) contient un terme supplémentaire par particule $e_i \frac{V}{2} (1 - 2x_i/d)$ dû à la différence de potentiel entre les deux conducteurs. Dans la suite, nous verrons comment réagit le système coulombien à ce potentiel extérieur.

Enfin, comme dans le cas d'une paroi diélectrique, il faut introduire des potentiels de type cœur dur (v_{SR} entre particules et V_{SR} entre les particules et la paroi) pour éviter des problèmes d'effondrement de particules classiques de charges opposées. On définit comme en (IV.15) l'énergie de répulsion U_{SR} comme la somme de ces répulsions.

¹infinies en théorie classique des charges ponctuelles

V.1.2 Ensemble grand-canonique

On considère que le système coulombien défini précédemment est en contact avec un thermostat à la température inverse β et un réservoir de particules imposant des potentiels chimiques μ_α^* ne tenant pas compte des énergies déjà comptabilisées dans U_{elect} . La grande fonction de partition est :

$$\Xi(\beta, \{\mu_\alpha^*\}, V) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{\prod_{j=1}^N d\mathbf{p}_j d\mathbf{r}_j \sum_{\alpha_i=1}^{n_s}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \sum_i \mu_i^*} e^{-\beta \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U_{\text{elect}} + U_{\text{SR}} \right)} \quad (\text{V.10})$$

L'intégration sur les quantités de mouvement est aisée et en définissant le fugacité de chaque espèce par $z_\alpha = \frac{e^{\beta\mu_\alpha^*}}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}}$ où λ_α est la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda_\alpha = \hbar\sqrt{\frac{\beta}{m_\alpha}}$, on aboutit à l'expression de la grande fonction de partition en terme des fugacités :

$$\Xi(\beta, \{z_\alpha\}, V) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{j=1}^N d\mathcal{P}_j z_{\alpha_j} e^{-\beta(U_{\text{elect}} + U_{\text{SR}})} \quad (\text{V.11})$$

où la mesure d'intégration $\int d\mathcal{P}_i$ signifie ici aussi $\int_{x_i=0}^{+\infty} dx_i \int d\mathbf{y}_i \sum_{\alpha_i=1}^{n_s}$ et \mathcal{P}_i désigne les données (\mathbf{r}_i, α_i) pour chaque particule. La borne supérieure d'intégration est ici $+\infty$ et non $d/2$, qui correspond au système considéré. Comme nous le vérifierons, les erreurs commises en faisant cette simplification dans notre étude, sont d'ordre e^{-d/ξ_D} qui est exponentiellement petit dans l'hypothèse où la distance entre les parois est grande devant la longueur d'écran.

Les fugacités effectives incorporant tous les effets à un corps, comprennent une nouvelle contribution par rapport à (IV.19), due au potentiel extérieur :

$$\bar{z}_\alpha(x) \equiv z_\alpha e^{-\beta[V_{\text{SR}}(x) + e_\alpha^2 V_{\text{self}}(x) + e_\alpha \frac{V}{2} (1 - \frac{2x}{d})]} \quad (\text{V.12})$$

Dans la suite, on ne considérera que des systèmes où les potentiels chimiques μ_α^* , imposés par l'extérieur (c'est-à-dire les travaux pour amener les particules dans le système autres que ceux pris en compte dans U_{elect}) sont tels que :

$$\sum_{\alpha} e_\alpha z_\alpha = 0 \quad (\text{V.13})$$

Cette condition lève ainsi la dégénérescence sur les valeurs des potentiels sur les conducteurs (qui étaient définis a priori à une constante additive près). Cette condition est équivalente à dire que le gaz parfait (sans aucune interaction entre les charges) soumis aux mêmes température et potentiels chimiques *et* à une différence de potentiel nul entre les deux conducteurs, $V = 0$, vérifie l'électroneutralité (locale et globale). Nous pensons aujourd'hui que nos calculs en faible couplage pourraient s'appliquer aussi aux cas où on supposerait $\sum_{\alpha} e_\alpha z_\alpha / \mathcal{O}(e \cdot \frac{1}{a^3}) \ll 1$.

Enfin, dans le cadre des plasmas faiblement couplés, nous supposons la différence de potentiel V petite :

$$\beta e V \ll 1 \quad (\text{V.14})$$

En effet comme nous le vérifierons sur les résultats exacts, cette différence de potentiel est supportée par le fluide coulombien dans les doubles couches. Or dans ces dernières, un plasma faiblement couplé ne peut construire que des différences de potentiel vérifiant (V.14).

- ✕ Arrivés à ce stade, nous voyons que les différences entre le système étudié avec une température inverse β , des fugacités z_α et une différence de potentiel V , et un système au voisinage d'une paroi simple ou diélectrique se situent au niveau de la limite $\epsilon_w \rightarrow \infty$ dans les énergies potentielles, sur les conditions aux limites de l'interaction totale entre paires (V.9b) et sur le terme dû au potentiel extérieur dans les fugacités effectives.

V.2 Méthode de résolution

Nous pouvons ensuite utiliser la même décomposition en graphes de Mayer (IV.27) qu'au chapitre IV, et nous adoptons le même fractionnement des liens (IV.28). Les resommations des divergences coulombiennes peuvent ici aussi s'effectuer en deux étapes pour incorporer systématiquement l'effet d'écran sur les interactions des particules avec leurs charges images puis entre elles. La densité de particules s'exprime au bout du compte par les mêmes diagrammes (IV.40).

Les équations différentielles que doivent satisfaire les potentiels resommés ϕ_1 et ϕ_2 , avec le nouveau terme dû au potentiel extérieur dans les fugacités effectives, sont du type :

$$\Delta_{\mathbf{r}} \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \left(\sum_{\alpha} \bar{\kappa}_{\alpha}^2(x) e^{-\beta e_{\alpha} \frac{V}{2} (1 - \frac{2x}{d})} \right) \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{V.15})$$

Nous pouvons montrer que, dans la limite où $\beta eV \ll 1$, notre méthode de résolution de ce genre d'équation s'applique et permet de traiter aussi le terme dû au potentiel extérieur. En effet, son échelle caractéristique de variation est d mais par rapport à la longueur d'écran, le terme linéaire en x est de la forme $(\beta eV / \kappa_D d)(\kappa_D x)$. Les deux parois sont supposées éloignées par rapport à ξ_D et le système vérifie la condition $\beta eV / \kappa_D d \ll \beta eV \ll 1$. Une résolution du type de celle exposée à la section IV.4.5 permet alors de montrer que les solutions homogènes et particulières de (V.15) sont les mêmes que celles étudiées dans le cas d'une paroi simple ou diélectrique, au plus bas ordre en $\Gamma^{3/2}$ et βeV .

Ensuite les conditions aux limites sur l'interaction v_w entre particules étant changées, les potentiels resommés ϕ_1 et ϕ_2 sont à calculer avec les nouvelles conditions aux limites sur la paroi, déduites des équations intégrales de type (IV.32) :

$$\phi_j(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') \quad \text{continue en } x = 0 \quad (\text{V.16a})$$

$$\phi_j(x, x', \mathbf{y} - \mathbf{y}') = 0 \quad \text{en } x = 0 \quad (\text{V.16b})$$

En incorporant ces conditions, on obtient la solution *au plus bas ordre en la constante de couplage et en βeV* comme la valeur pour $\Delta = 1$ de la solution calculée pour $\Delta < 1$. Avec les définitions (IV.70), (IV.71) et (IV.74) les potentiels resommés ϕ_1 et ϕ_2 sont donnés pour x et $x' > b$, par :

$$\begin{aligned} \phi_j = \frac{1}{\kappa_j} \left[\tilde{\phi}_b(\kappa_j |x - x'|; \mathbf{q}) + Z(\mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta = 1) \tilde{h}_{\text{HW}}^+(\kappa_j(x + x' - 2b); \mathbf{q}) \right] \\ + \frac{1}{\kappa_j} \mathcal{O} \left(\varepsilon, \beta eV, \frac{\beta eV}{\kappa_D d} \right) \quad (\text{V.17}) \end{aligned}$$

où $\kappa_1 = (4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} / \epsilon_s)^{1/2}$, $\kappa_2 = (4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} [1 + \varepsilon_{\alpha}] / \epsilon_s)^{1/2}$ et $\varepsilon_{\alpha} = \beta e_{\alpha}^2 \kappa_1 / (2\epsilon_s)$. Le terme d'ordre $\beta eV / \kappa_D d$ étant négligeable devant ceux d'ordre ε et βeV , on ne le mentionnera plus dans la suite.

À ce niveau, la seule différence entre le cas d'une paroi conductrice et la limite pour ϵ_w tendant vers l'infini pour une paroi diélectrique, qui s'avérera être de taille dans la suite, porte sur la valeur en $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ de cette dernière expression. En effet, dans le cas d'un conducteur parfait, la valeur limite en $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ du coefficient Z tenant compte des conditions aux limites est :

$$Z(\mathbf{q} = \mathbf{0}; \tilde{b}, \Delta = 1) \equiv \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} Z(\mathbf{q}; \tilde{b}, \Delta = 1) = -\frac{1 - \tilde{b}}{1 + \tilde{b}} \quad (\text{V.18})$$

On trouve donc au premier ordre en ε et βeV :

$$\phi_j(x, x'; \mathbf{q} = \mathbf{0}, \kappa_j b, \Delta = 1) = \frac{2\pi}{\kappa_j} \left[e^{-\kappa_j |x-x'|} - \left(\frac{1 - \kappa_j b}{1 + \kappa_j b} \right) e^{-\kappa_j (x+x'-2b)} \right] \quad (\text{V.19})$$

qui n'est pas la limite pour Δ tendant vers 1 de sa valeur calculée pour $\Delta < 1$, égale au plus bas ordre à :

$$\frac{2\pi}{\kappa_j} \left[e^{-\kappa_j |x-x'|} + e^{-\kappa_j (x+x'-2b)} \right] \quad (\text{V.20})$$

Autrement dit, les passages à la limite $\epsilon_w \rightarrow \infty$ et $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ ne commutent pas.

Cette différence a une origine physique simple. En effet on pourrait montrer que ce potentiel ressommé moyen donne la fonction de corrélation au plus bas ordre en la constante de couplage. Une particule test de charge e_0 en \mathbf{r}_0 s'entoure alors au plus bas ordre en le couplage, d'une densité de charge $-\beta(e_0/\epsilon_s) \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^B \phi(x, x_0; \mathbf{y} - \mathbf{y}_0)$. L'intégration sur l'espace disponible de cette densité de charge donne alors dans le cas $\Delta < 1$, $-e_0$: une charge est exactement compensée *dans le fluide* par son nuage de polarisation. Dans le cas d'un conducteur, on trouve cependant : $-e_0 [1 - e^{-\kappa_D x_0}]$ (pour simplifier on a considéré la limite $\kappa_D b \ll 1$). Une charge test n'est pas exactement compensée par son nuage de polarisation *à l'intérieur* du plasma. Le complément de charge apparaît en fait sur la paroi. On retrouve ici le fait que quand on considère un fluide au contact d'un conducteur, les conditions d'électroneutralité doivent faire intervenir les charges qui peuvent apparaître sur la paroi (cf. II.3.3). Ces différences de comportement physique viennent techniquement des différences sur les conditions aux limites en $x = 0$ imposées aux interactions coulombiennes.

V.3 Premières corrections au profil de densité

L'analyse en échelle des différents diagrammes, menée en (IV.5.2) est inchangée dans le cas d'une paroi conductrice. Nous savons alors qu'au premier ordre dans le couplage, le profil de densité est donné par :

$$\rho_{\alpha}(x) = \bar{z}_{\alpha}^{[2]}(x) \left\{ 1 + \overset{x}{\bigcirc} \overset{F^{cc}}{\text{---}} \overset{x'}{\bullet} \bar{z}_{\gamma}^{[2]} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right\} \quad (\text{V.21})$$

où $\bar{z}_{\alpha}^{[2]}$ et F^{cc} sont définis par (IV.36) et (IV.37) (un point noir est un point sur les coordonnées duquel on intègre par opposition à un point blanc).

V.3.1 Fugacités resommées $\bar{z}_\alpha^{[2]}$

Les calculs des énergies $-\beta e_\alpha^2 (\phi_1 - v_b)(\mathbf{r}, \mathbf{r})/(2\epsilon_s)$ sont identiques à ceux du cas d'une paroi diélectrique et on trouve une formulation analogue à (IV.98) où la fonction L est donnée par l'expression (IV.101) en faisant $\Delta = 1$. On peut aussi extraire le comportement dominant au voisinage de la paroi de la manière (IV.103) et on obtient finalement :

$$\bar{z}_\alpha^{[2]}(x) = \theta(x - b) z_\alpha e^{\frac{\beta e_\alpha^2 e^{-2\kappa_D x}}{4\epsilon_s x}} \left\{ 1 - \beta e_\alpha \frac{V}{2} \left(1 - \frac{2x}{d} \right) + \varepsilon_\alpha [1 - \bar{L}(\kappa_2 x; \kappa_2 b, \Delta = 1)] + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.22})$$

où \bar{L} est donnée par (IV.133) en faisant $\Delta = 1$ (cf. (IV.179)) et où nous notons $\mathcal{O}(\eta)$ des termes qui sont en fait d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2, \varepsilon \beta eV, (\beta eV)^2)$. Une propriété remarquable est que dans la limite $\kappa_2 b \ll 1$, on trouve $L(\tilde{x}; \kappa_2 b, \Delta = 1) = -e^{-2\tilde{x}}/2\tilde{x} + \mathcal{O}(\kappa_2 b)$ c'est-à-dire

$$\bar{L} = 0 + \mathcal{O}(\kappa_2 b) \quad (\text{V.23})$$

Cette propriété peut se comprendre de la manière suivante : dans le cas d'une paroi diélectrique, nous avons interprété la fonction \bar{L} comme traduisant l'effet de déformation des nuages de polarisation au voisinage d'une paroi. Mais dans le cas d'un mur conducteur, dans la limite où la zone non conductrice, d'épaisseur b au voisinage de la paroi, est très petite devant la longueur caractéristique de l'effet d'écran, le mur conducteur agit comme s'il rétablissait exactement la symétrie par rotation des nuages de polarisation grâce à la charge d'influence qu'il acquiert. Ainsi les corrélations de charges le long d'une paroi diélectrique décroissent-elles algébriquement en la distance entre les particules (cf. II.4.2) mais de manière exponentielle dans le cas d'une paroi conductrice. Il apparaît donc cohérent de trouver que le fonction \bar{L} s'annule dans la limite $\kappa_2 b \ll 1$.

V.3.2 Correction due au potentiel électrostatique

Dans cette section, nous donnons la valeur du diagramme $\bigcirc \xrightarrow{x} \bullet \xrightarrow{x'} F^{cc} \bar{z}_\gamma^{[2]}$. L'expression formelle (IV.118) est toujours valide en prenant la limite $\Delta = 1$ pour les quantités w_0 et \bar{L} , en utilisant la valeur (V.19) du potentiel resommé et en incorporant le terme dû au potentiel extérieur. Comme discuté à la fin de la section V.2, l'intégration sur x' de la contribution (adimensionnée) en $\int_b^\infty d\tilde{x}' \tilde{\phi}^{(0)}(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q} = \mathbf{0}, \tilde{b})$ n'est plus constante en x et génère de nouveaux termes en $e^{-\kappa_2 x}$. En utilisant les mêmes considérations qu'à la section IV.5.3, nous obtenons :

$$\sum_\gamma \int d\mathbf{r}' \bar{z}_\gamma^{[2]}(x') F^{cc}(\mathcal{P}, \mathcal{P}') = -4\pi \frac{\beta e_\alpha}{\epsilon_s \kappa_2^2} \left\{ \sum_\gamma z_\gamma e_\gamma \varepsilon_\gamma \left[1 - \frac{e^{-\kappa_2(x-b)}}{1 + \kappa_2 b} - N_\gamma(\kappa_2 x; \varepsilon_\gamma, \kappa_2 b) \right] + \beta e_\alpha \frac{V}{2} \left[1 - \frac{2x}{d} - \frac{e^{-\kappa_2(x-b)}}{1 + \kappa_2 b} \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^2, \varepsilon \beta eV) \right\} \quad (\text{V.24})$$

où

$$N_\gamma(\tilde{x}; \varepsilon_\gamma, \tilde{b}) = \bar{N}(\tilde{x}; \tilde{b}) + \frac{1}{4} (\ln \varepsilon_\gamma) \left[1 - \left(\frac{1 - \tilde{b}}{1 + \tilde{b}} \right) e^{2\tilde{b}} \right] e^{-\tilde{x}} - K_\gamma(\tilde{x}; \tilde{b}, \beta e_\gamma^2 / \epsilon_s b) \quad (\text{V.25})$$

avec

$$K_\gamma(\tilde{x}; \tilde{b}, \beta e_\gamma^2/b) = \frac{1}{4} \left\{ \left(1 - \left(\frac{1 - \tilde{b}}{1 + \tilde{b}} \right) e^{2\tilde{b}} \right) e^{-\tilde{x}} \left[1 - 2\mathbf{C} + \ln 2 - A \left(\frac{\beta e_\gamma^2}{4\epsilon_s b} \right) \right] \right. \\ \left. + e^{-2\tilde{x}} \left[e^{\tilde{x}} \text{Ei}(-\tilde{x}) - e^{3\tilde{x}} \text{Ei}(-3\tilde{x}) \right] + \left(\frac{1 - \tilde{b}}{1 + \tilde{b}} \right) e^{-(\tilde{x} - 2\tilde{b})} \ln 3 \right\} \quad (\text{V.26})$$

et la fonction A est définie en (IV.126). La quantité \bar{N} est l'analogue de \bar{M} du chapitre IV dans le cas où ϕ_j est donné par (V.19) :

$$\bar{N}(\tilde{x}; \tilde{b}) = \frac{1}{2} \int_{\tilde{b}}^{\infty} du' \left[e^{-|\tilde{x} - u'|} - \left(\frac{1 - \tilde{b}}{1 + \tilde{b}} \right) e^{-(\tilde{x} + u' - 2\tilde{b})} \right] \bar{L}(\tilde{x}'; \tilde{b}, \Delta = 1) \quad (\text{V.27})$$

Par construction, on a toujours la propriété que $N_\gamma - \bar{N}$ est l'expression aux ordres 1 et $\ln \varepsilon$ de :

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \int_{\tilde{b}}^{\infty} du' \left[e^{-|\tilde{x} - u'|} - \left(\frac{1 - \tilde{b}}{1 + \tilde{b}} \right) e^{-(\tilde{x} + u' - 2\tilde{b})} \right] w_0(u'; \varepsilon_\gamma, \Delta = 1) \quad (\text{V.28})$$

Notons que c'est ce diagramme qui, par l'intermédiaire du second terme du second membre de (V.24), éliminera au premier ordre en βeV la contribution due au potentiel extérieur.

V.3.3 Expressions finales

Compte tenu de la représentation (V.21) et des résultats des sections précédentes nous avons l'expression au premier ordre dans le couplage du profil de densité en fonction des fugacités :

$$\rho_\alpha(x) = \theta(x - b) z_\alpha e^{\frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x}} e^{-2\kappa_2 x} \left\{ 1 + \varepsilon_\alpha \left[1 - \bar{L}(\kappa_2 x; \kappa_2 b, \Delta = 1) \right] \right. \\ \left. - \frac{4\pi\beta e_\alpha}{\epsilon_s \kappa_2^2} \left[\sum_\gamma z_\gamma e_\gamma \varepsilon_\gamma \left(1 - \frac{e^{-\kappa_2(x-b)}}{1 + \kappa_2 b} - N_\gamma(\tilde{x}; \varepsilon_\gamma, \tilde{b}) \right) + e_\alpha \frac{V}{2} \frac{e^{-\kappa_2(x-b)}}{1 + \kappa_2 b} \right] + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.29})$$

Les densités au sein du fluide ρ_α^B sont par définition les limites pour x grand de ces densités et ont donc pour expression :

$$\rho_\alpha^B = z_\alpha \left\{ 1 + \varepsilon_\alpha - \frac{4\pi\beta e_\alpha}{\epsilon_s \kappa_2^2} \left[\sum_\gamma z_\gamma e_\gamma \varepsilon_\gamma \right] + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.30})$$

Nous pouvons alors exprimer les densités locales en fonction des densités au sein du fluide *et* de la différence de potentiel V :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha(x) = \theta(x-b) \rho_\alpha^B e^{\frac{\beta e_\alpha^2}{4x} e^{-2\kappa_D x}} & \left\{ 1 - \beta e_\alpha \frac{V}{2} \frac{e^{-\kappa_D(x-b)}}{1 + \kappa_D b} \right. \\ & - e_\alpha^2 \frac{\sqrt{\pi} \beta^{3/2}}{\epsilon_s^{3/2}} \left(\sum_\gamma e_\gamma^2 \rho_\gamma^B \right)^{1/2} \bar{L}(\kappa_D x; \kappa_D b, \Delta = 1) \\ & \left. + \frac{e_\alpha}{4} \frac{\sqrt{\pi} \beta^{3/2}}{\epsilon_s^{3/2} (\sum_\delta e_\delta^2 \rho_\delta^B)^{1/2}} \sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B \left(N_\gamma(\kappa_D x; \epsilon_\gamma, \kappa_D b) + \frac{e^{-\kappa_D(x-b)}}{1 + \kappa_D b} \right) + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.31}) \end{aligned}$$

où $\kappa_D = \left(4\pi\beta \sum_\gamma e_\gamma^2 \rho_\gamma^B / \epsilon_s \right)^{1/2}$ est l'inverse de la longueur d'écran de Debye au sein du fluide.

Dans le cas où $\kappa_D b \ll 1$ ² comme nous l'avons signalé à propos de la fonction \bar{L} , ces expressions se simplifient puisqu'au premier ordre en $\kappa_D b$: $\bar{L} = \bar{N} = 0$. Donc dans le cas $\kappa_D b \ll 1$, $\Gamma = \beta e^2 / (\epsilon_s a) \ll 1$ et $\beta e V \ll 1$, les profils de densité ont l'expression analytique particulièrement simple en termes des densités volumiques ρ_α^B et du potentiel extérieur V :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha(x) = \theta(x-b) \rho_\alpha^B e^{\frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} e^{-2\kappa_D x}} & \left\{ 1 - \beta e_\alpha \frac{V}{2} e^{-\kappa_D x} + e_\alpha \frac{\sqrt{\pi} \beta^{3/2}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B}{(\sum_\delta e_\delta^2 \rho_\delta^B)^{1/2}} \left[\right. \right. \\ & \left. \left(1 - \frac{\ln 3}{4} \right) e^{-\kappa_D x} + \frac{1}{4} e^{-2\kappa_D x} (e^{3\kappa_D x} \text{Ei}(-3\kappa_D x) - e^{\kappa_D x} \text{Ei}(-\kappa_D x)) \right] + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.32}) \end{aligned}$$

où la contribution $\mathcal{O}(\eta^2)$ désigne des termes d'ordre le produit de deux petits paramètres parmi $(\beta e^2 / (\epsilon_s a))^{3/2}$ et $\beta e V$, ou d'ordre $(\beta e^2 / (\epsilon_s a))^{3/2} \kappa_D b$.

V.4 Analyse des résultats

V.4.1 Densités au sein du fluide

Nous avons obtenu en (V.30) les densités loin de la paroi qui s'expriment a priori dans les paramètres z_α et V par :

$$\rho_\alpha^B = z_\alpha \left\{ 1 + e_\alpha^2 \frac{\sqrt{\pi} \beta^{3/2}}{\epsilon_s^{3/2}} \left(\sum_\gamma e_\gamma^2 z_\gamma \right)^{1/2} - e_\alpha \frac{\sqrt{\pi} \beta^{3/2}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_\gamma e_\gamma^3 z_\gamma}{\left(\sum_\gamma e_\gamma^2 z_\gamma \right)^{1/2}} + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.33})$$

La propriété remarquable est que ces densités au sein du fluide *ne font plus intervenir* V . On retrouve là une caractéristique des systèmes coulombiens : soumis à un champ électrostatique extérieur, à l'équilibre les systèmes coulombiens écrantent exactement ce champ sur

²cette condition est automatiquement vérifiée dans le cadre du faible couplage quand la distance minimale d'approche du mur est de l'ordre de grandeur de celle entre particules

quelques longueurs d'écran au voisinage de leurs frontières et les propriétés thermodynamiques en volume deviennent indépendantes de l'excitation extérieure. Autrement dit, les "doubles couches" créent un champ qui vient exactement compenser le champ extérieur dans le volume du fluide. Ainsi nous retrouvons bien les expressions des densités en fonction des potentiels chimiques, calculées directement dans un système homogène [ACP94]³. Les fugacités nues z_α contrôlent donc indépendamment de V les propriétés statistiques dans le volume du fluide. Mais nous savons que pour que la limite thermodynamique existe, il faut que le fluide vérifie l'électroneutralité en volume $\sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha^B = 0$. Cette dégénérescence sur les densités en volume doit se traduire par une dégénérescence sur les fugacités nues. La condition (V.13) peut aussi être vue comme levant cette dégénérescence. Notons que les expressions des densités volumiques (V.33) vérifient la condition d'électroneutralité en volume à l'ordre auquel nous travaillons.

Par souci de simplicité, toute la suite de l'analyse se fera dans des situations où le système vérifie $\kappa_D b \ll 1$.

V.4.2 Effet d'écran sur le potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique en un point par rapport à celui au sein du système est donné par les lois de l'électrostatique (cf. (IV.137)) :

$$\Phi(x) - \Phi^B = -\frac{4\pi}{\epsilon_s} \int_x^{x^B} dx' (x' - x) \sum_\gamma e_\gamma \rho_\gamma(x') \quad (\text{V.34})$$

Un point au sein du fluide est caractérisé par $\kappa_D x \gg 1$. On peut vérifier que l'expression (V.34) est peu affectée par le choix exact de la distance x^B à la paroi (vérifiant $\kappa_D x^B \gg 1$) : le potentiel électrostatique est bien uniforme au sein du fluide. Nous pouvons calculer directement cette dernière intégrale pour obtenir les variations du potentiel électrostatique. Une manière plus élégante d'avoir accès à cette quantité est d'utiliser la propriété suivante. Si on peut mettre les densités sous la forme (c'est-à-dire si il existe un poids p_α tel que) :

$$\rho_\alpha(x) = p_\alpha(x) + p_\alpha \overset{x}{\circ} \overset{F^{cc}}{\text{---}} \overset{x'}{\bullet} p_\gamma + \mathcal{O}(\eta^2) \quad (\text{V.35})$$

alors :

$$\Phi(x) - \Phi^B = -\frac{\epsilon_s}{\beta e_\alpha} \left\{ \overset{x}{\circ} \overset{F^{cc}}{\text{---}} \overset{x'}{\bullet} p_\gamma - \left(\overset{x}{\circ} \overset{F^{cc}}{\text{---}} \overset{x'}{\bullet} p_\gamma \right) (x = x^B) + (x^B - x) \frac{d}{dx} \left(\overset{x}{\circ} \overset{F^{cc}}{\text{---}} \overset{x'}{\bullet} p_\gamma \right) (x^B) \right\} \quad (\text{V.36})$$

plus des termes d'ordre $\mathcal{O}(\eta^2)$. Les conditions de cette propriété sont que

- a. $|p_\alpha(x) - \rho_\alpha^B|/\rho_\alpha^B = \mathcal{O}(\varepsilon)(x)$ pour $x \gg \varepsilon$ où $\mathcal{O}(\varepsilon)(x)$ est à décroissance exponentielle.

³en prenant la limite classique de leurs résultats pour des particules quantiques décrites par la statistique de Maxwell-Boltzmann

b. $F^{cc} = -\beta(e_\alpha e_\gamma / \epsilon_s) \phi [1 + \mathcal{O}(\varepsilon)]$ où ϕ est solution de :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \kappa_D^2 \right] \phi(x, x'; \mathbf{q}) = -4\pi \delta(x - x') \quad (\text{V.37})$$

quelles que soient les conditions aux limites en $x = 0$.

En effet, en définissant $n(x) = \frac{\epsilon_s}{\beta e_\alpha} \bigcirc \xrightarrow{x \quad F^{cc} \quad x'} \bullet p_\gamma$, l'équation différentielle (V.37) permet de montrer que $\frac{d^2 n}{dx^2}(x) = \kappa_D^2 n(x) + 4\pi \sum_\gamma e_\gamma p_\gamma(x)$. L'équation intégrale (V.34) donne alors avec la condition a. la relation (V.36). Il se trouve que d'après (V.21) les profils de densité que nous étudions se mettent bien sous la forme (V.35) avec $p_\alpha = \bar{z}_\alpha^{[2]}$ vérifiant la condition a. et F^{cc} vérifiant b. . Nous avons donc déjà calculé le deuxième membre de (V.36) (cf. V.3.2). Nous en déduisons immédiatement :

$$\begin{aligned} \Phi(x) - \Phi^B = \frac{V}{2} e^{-\kappa_D x} - \frac{\sqrt{\pi\beta}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B}{(\sum_\delta e_\delta^2 \rho_\delta^B)^{1/2}} \left\{ \left(1 - \frac{\ln 3}{4} \right) e^{-\kappa_D x} \right. \\ \left. + \frac{1}{4} e^{-2\kappa_D x} [e^{3\kappa_D x} \text{Ei}(-3\kappa_D x) - e^{\kappa_D x} \text{Ei}(-\kappa_D x)] \right\} \quad (\text{V.38}) \end{aligned}$$

Cette différence de potentiel fait intervenir deux termes. Le premier,

$$\frac{V}{2} e^{-\kappa_D x} \quad (\text{V.39})$$

décrit comment le potentiel électrostatique extérieur V est écranté par la double couche. On voit en effet explicitement que le potentiel extérieur initialement linéaire et significatif dans tout le fluide est écranté par le système et n'est plus sensible que dans les doubles couches. On retrouve dans ce terme le résultat qualitatif de l'étude de Gouy (cf. III.1.1). Ce comportement exponentiel en e^{-x/ξ_D} est aussi retrouvé sur des modèles solubles de plasma à deux composantes, dans un espace à deux dimensions, au contact d'un conducteur et à une température inverse $\beta e^2 < 2$ (cf. [ŠJ00]).

Le deuxième sera désigné sous l'appellation de potentiel "propre". En effet, il est indépendant de V et sera donc présent même si $V = 0$. Il est nul si le plasma est symétrique et non nul pour un plasma dissymétrique en général. Il est construit par la densité de charge présente au niveau des doubles couches quand un plasma est dissymétrique, même quand $V = 0$.

Définissons Φ_{as} comme :

$$\Phi_{as} = \frac{V}{2} - \frac{\sqrt{\pi\beta}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B}{(\sum_\delta e_\delta^2 \rho_\delta^B)^{1/2}} \left(1 - \frac{\ln 3}{4} \right) \quad (\text{V.40})$$

Pour $\Phi_{as} \neq 0$, le potentiel électrostatique a le comportement asymptotique :

$$\Phi(x) - \Phi^B \underset{\kappa_D x \gg 1}{\sim} \Phi_{as} e^{-\kappa_D x} \quad (\text{V.41})$$

Le comportement asymptotique du potentiel électrostatique est gouverné par Φ_{as} , fonction de V mais aussi de la composition du plasma. Suivant cette dernière, Φ_{as} peut être de signe opposé V . Cette propriété aura des conséquences sur les densités de particules et de charges.

Enfin la quantité globale importante pour le système d'étude est la différence de potentiel entre la paroi et le fluide en son volume :

$$\delta\Phi \equiv \Phi(x=0) - \Phi^B = \frac{V}{2} - \frac{\sqrt{\pi}\beta}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B}{(\sum_{\delta} e_{\delta}^2 \rho_{\delta}^B)^{1/2}} \quad (\text{V.42})$$

à l'ordre le plus bas. Pour un système symétrique pour les charges, $\delta\Phi = \frac{V}{2}$. Mais pour un système où $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B \neq 0$, $\delta\Phi \neq \frac{V}{2}$. Le système peut même être tel que $\delta\Phi$ soit de signe opposé à $\frac{V}{2}$. Il faut alors tenir compte de la deuxième paroi pour comprendre ces différences, comme nous le verrons dans la section V.4.5.

V.4.3 Allure des profils de densité

Dans l'expression (V.32), l'exponentielle en facteur traduit l'interaction écrantée d'une particule avec son image. Le terme proportionnel à V représente l'attraction ou la répulsion écrantée d'une particule avec le champ de forces extérieur. Le dernier terme, faisant intervenir $\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}$, est présent uniquement quand le système n'est pas symétrique pour les charges. Quand $V = 0$, ce dernier terme traduit l'interaction d'une charge avec le potentiel électrostatique moyen créé par le profil de densité.

Le lien entre le profil de densité et le potentiel électrostatique est très simple puisque nous pouvons écrire :

$$\rho_{\alpha}(x) = \theta(x-b) \rho_{\alpha}^B \exp \left\{ -\beta \left[\frac{e_{\alpha}^2}{4\epsilon_s x} e^{-2\kappa_D x} + e_{\alpha} (\Phi(x) - \Phi^B) \right] \right\} \quad (\text{V.43})$$

à l'ordre de nos calculs. On voit apparaître explicitement le poids de Boltzmann de l'énergie d'interaction écrantée d'une particule avec son image et de l'énergie électrostatique due au potentiel total. Cette écriture est l'analogue pour une paroi conductrice de (IV.167). Le terme en \bar{L} n'est plus présent ici car dans la limite $\kappa_D b \ll 1$, le mur conducteur agit comme s'il rétablissait la symétrie sphérique des nuages de polarisation, comme nous l'avons signalé précédemment (cf. V.3.1).

Au contact de la paroi, les densités sont données par :

$$\rho_{\alpha}(b) = \rho_{\alpha}^B \exp \left[\frac{\beta e_{\alpha}^2}{4\epsilon_s b} \right] \left\{ 1 - \beta e_{\alpha} \frac{V}{2} + e_{\alpha} \frac{\sqrt{\pi}\beta^{3/2}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B}{(\sum_{\delta} e_{\delta}^2 \rho_{\delta}^B)^{1/2}} + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{V.44})$$

La densité totale au voisinage de la paroi vérifie dans le cas d'un mur conducteur :

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(b) > \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B \quad (\text{V.45})$$

à l'ordre de notre calcul, quelle que soit la valeur du potentiel V . Contrairement au cas d'une paroi simple, une paroi conductrice attire globalement un excès de particules par rapport au volume du fluide. Pour les densités de chaque espèce séparément, la valeur sur la paroi résulte de la compétition des trois effets cités précédemment.

L'effet d'attraction avec les images n'étant pas supposé petit a priori dans nos calculs ($\beta e^2/b = \mathcal{O}(1)$), il est prépondérant devant les deux autres contributions, à moins que l'on ne considère le cas particulier où $\beta e^2/b \ll 1$. Pour $\beta e^2/b$ non petit a priori, on a donc pour toutes les espèces $\rho_{\alpha}(b) > \rho_{\alpha}^B$.

Logiquement, nous trouvons que l'effet du potentiel électrostatique V a tendance à attirer les charges de signe opposé (i.e. telles que $e_\alpha V < 0$) au voisinage de la paroi et à repousser les charges de même signe. Enfin le dernier terme dans (V.44), présent uniquement pour des plasmas dissymétriques, est équivalent sur la paroi à un potentiel extérieur ayant le signe de $-\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B$, attirant les charges de signe opposé et repoussant celles de même signe. La valeur de la densité sur la paroi dépend de la compétition de ces trois termes et dépend alors explicitement de la composition du plasma (i.e. du choix des charges et des densités volumiques $\{e_\alpha, \rho_\alpha^B\}$) et du potentiel extérieur V .

En ce qui concerne le comportement loin de la paroi, quand $\Phi_{as} \neq 0$, les densités tendent vers leurs valeurs en volume comme :

$$\frac{\rho_\alpha(x) - \rho_\alpha^B}{\rho_\alpha^B} \underset{\kappa_D x \gg 1}{\sim} -\beta e_\alpha \Phi_{as} e^{-\kappa_D x} \quad (V.46)$$

L'approche vers la limite se fait donc suivant le signe de l'espèce considérée et selon le signe de Φ_{as} . La quantité $e_\alpha \Phi_{as} e^{-\kappa_D x}$ peut donc se voir comme l'interaction effective d'une particule à grande distance. Quand le plasma est symétrique $\Phi_{as} = \frac{V}{2}$ et, loin de la paroi, cette interaction a le même signe que V . Néanmoins pour certaines compositions dissymétriques de plasma, un système peut être tel que Φ_{as} soit de signe opposé à celui de V et l'interaction effective totale à grande distance est de signe opposée à celle d'une particule avec le potentiel extérieur. Ceci est dû au potentiel propre créé par le système au niveau des doubles couches.

Quand $\Phi_{as} = 0$, ce qui peut être le cas par exemple quand le plasma est symétrique et qu'il est soumis à un champ extérieur nul (i.e. $V = 0$), le comportement asymptotique est :

$$\frac{\rho_\alpha(x) - \rho_\alpha^B}{\rho_\alpha^B} \underset{\kappa_D x \gg 1}{\sim} \frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} e^{-2\kappa_D x} \left\{ 1 - \frac{1}{3e_\alpha} \frac{\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B}{\sum_\gamma e_\gamma^2 \rho_\gamma^B} \right\} \quad (V.47)$$

Ce comportement asymptotique dépend de la composition du plasma et on ne peut pas conclure quant à son signe en général, sauf dans le cas particulier d'un plasma symétrique où, quand le potentiel extérieur est nul, il ne reste plus que :

$$\frac{\rho_\alpha(x) - \rho_\alpha^B}{\rho_\alpha^B} \underset{\kappa_D x \gg 1}{\sim} \frac{\beta e_\alpha^2}{4\epsilon_s x} e^{-2\kappa_D x} \quad (V.48)$$

Il n'y a plus que l'interaction d'une particule avec son image qui gouverne l'interaction effective d'une particule dans ce cas.

V.4.4 Densités de charge

À part dans le cas où à la fois $V = 0$ et $\sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B = 0$, il apparaît une densité locale de charge non nulle au niveau des doubles couches. Remarquons que pour un plasma symétrique, cette densité de charge non nulle existe car le potentiel extérieur brise la symétrie de charge interne. Dans les cas où $\beta e^2/b$ n'est pas petit a priori, pour un plasma à deux composantes dissymétrique on peut déduire de (V.44) que le signe de la double couche au contact de la paroi est celui de la charge ayant la plus grande valeur absolue. Le comportement asymptotique de la densité locale de charge est donné quand $\Phi_{as} \neq 0$ par :

$$\sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha(x) \underset{\kappa_D x \gg 1}{\sim} -\frac{\epsilon_s \kappa_D^2}{4\pi} \Phi_{as} e^{-\kappa_D x} \quad (V.49)$$

et son signe est inverse de celui de Φ_{as} .

La charge totale σ du fluide coulombien par unité de surface le long de la paroi est donnée par :

$$\sigma = \int_b^\infty dx \sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha(x) \quad (\text{V.50})$$

La borne supérieure est ici l'infini car, comme pour le calcul du potentiel électrostatique, la condition $d/2 \gg \xi_D$ assure que l'erreur commise dans (V.50) avec cette simplification est d'ordre e^{-d/ξ_D} qui est totalement négligeable. La densité de charge σ se calcule en utilisant des décompositions du type (IV.111) et nous trouvons :

$$\sigma^o(V) = -\frac{V}{2} \frac{\epsilon_s \kappa_D}{4\pi} + \frac{\beta}{4\epsilon_s} \sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B \left[-\ln \left(\frac{3\kappa_D \beta e_\gamma^2}{4\epsilon_s} \right) - A \left(\frac{\beta e_\gamma^2}{4\epsilon_s b} \right) + 3 - 2\mathbf{C} \right] \quad (\text{V.51})$$

Comme on pouvait s'y attendre, la double couche n'est pas globalement neutre en général : il faut aussi considérer les charges portées par le conducteur pour vérifier l'électroneutralité comme nous le verrons après. Dans le cas où le plasma est symétrique nous trouvons que la charge totale portée par la double couche est de signe opposé à celui de V . Mais pour certaines compositions de plasma, *la couche au voisinage d'un conducteur peut porter une charge globale du signe du potentiel V de ce conducteur*. Le conducteur porté à un potentiel positif attire dans ces conditions globalement une charge positive (mais tout de même inférieure au cas où V serait nul). Là encore c'est la dissymétrie des charges du système qui est à l'origine du potentiel électrostatique propre qui peut contrebalancer, voire inverser, les effets du potentiel extérieur.

Pour avoir accès à la densité de charge surfacique portée par le conducteur, comme ce dernier est décrit de manière macroscopique, il faut considérer les conditions aux limites sur le champ électrostatique [Jac62]. La traversée séparant deux milieux 1 et 2, portant une densité surfacique σ_{cond} , s'accompagne d'une discontinuité du vecteur déplacement normal $(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n}_{1 \rightarrow 2} = 4\pi \sigma_{\text{cond}}$. Dans la géométrie qui nous intéresse, le champ électrostatique dans le conducteur est uniformément nul et celui dans le plasma est donné par $-\frac{\partial \Phi}{\partial x} \mathbf{u}_x$ où le potentiel électrostatique total est donné par (V.34). Nous en déduisons qu'à l'équilibre :

$$\sigma_{\text{cond}}^o(V) = -\sigma^o = \frac{V}{2} \frac{\epsilon_s \kappa_D}{4\pi} + \sigma_{\text{propr}} \quad (\text{V.52})$$

où nous notons :

$$\sigma_{\text{propr}} \equiv -\frac{\beta}{4\epsilon_s} \sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B \left[-\ln \left(\frac{3\kappa_D \beta e_\gamma^2}{4\epsilon_s} \right) - A \left(\frac{\beta e_\gamma^2}{4\epsilon_s b} \right) + 3 - 2\mathbf{C} \right] \quad (\text{V.53})$$

Pour des plasmas dissymétriques, nous remarquons que *même soumis à un potentiel extérieur nul, le conducteur porte une charge non nulle*. C'est encore le potentiel électrostatique propre créé par un système coulombien dissymétrique qui est à l'origine de cette charge. De même, dans ces configurations, si la différence de potentiel n'est pas suffisante, le conducteur peut porter une charge de signe opposée à son potentiel (mais toujours relativement plus faible que si $V = 0$). Enfin notons que par construction, (V.52) assure que l'électroneutralité globale (II.20) est automatiquement vérifiée.

V.4.5 Système global

Quand on considère la paroi située en $x = d$, les résultats précédents s'appliquent en changeant juste $\frac{V}{2}$ en $-\frac{V}{2}$. On en déduit que la différence de potentiel entre le fluide en son sein et la paroi en $x = d$ est :

$$\Phi(x = d) - \Phi^B = -\frac{V}{2} - \frac{\sqrt{\pi\beta}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B}{\left(\sum_{\gamma} e_{\gamma}^2 \rho_{\gamma}^B\right)^{1/2}} \quad (\text{V.54})$$

La différence de potentiel totale entre les deux parois est donc bien :

$$\Phi(x = 0) - \Phi(x = d) = V \quad (\text{V.55})$$

qui était la condition imposée de l'extérieur. Même si la différence de potentiel entre une paroi et le fluide en son sein n'est pas exactement la moitié de la différence de potentiel totale ($\delta\Phi \neq \frac{V}{2}$), l'écart entre ces deux valeurs s'élimine dans la grandeur mesurable qu'est $\Phi(x = 0) - \Phi(x = d)$. Ainsi le potentiel au sein du fluide Φ^B ,

$$\Phi^B = \frac{\sqrt{\pi\beta}}{\epsilon_s^{3/2}} \frac{\sum_{\gamma} e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B}{\left(\sum_{\delta} e_{\delta}^2 \rho_{\delta}^B\right)^{1/2}} \quad (\text{V.56})$$

n'a pas d'influence sur les différences de potentiel mesurées. Néanmoins, la dissymétrie dans la composition du système qui est à l'origine de ce potentiel a une influence mesurable sur les densités de charge. La charge surfacique portée par la paroi en $x = d$ est en effet d'après (V.52) :

$$\sigma_{\text{cond}}^d(V) = -\frac{V}{2} \frac{\epsilon_s \kappa_D}{4\pi} + \sigma_{\text{propr}} \quad (\text{V.57})$$

Dans le cas d'un plasma symétrique, σ_{propr} s'annule. Il y a alors une relation simple entre les charges des conducteurs et le potentiel extérieur :

$$\sigma_{\text{cond}}^o(V) = -\sigma_{\text{cond}}^d(V) = \frac{V}{2} \frac{\epsilon_s \kappa_D}{4\pi} \quad \text{pour un plasma symétrique} \quad (\text{V.58})$$

En rapprochant cette formule de celle d'un condensateur plan dans un milieu de constante diélectrique ϵ_s , constitué de deux armatures distantes de d_0 et soumises à une différence de potentiel V , $\sigma_{\text{cond}} = \epsilon_s V / (4\pi d_0)$, on peut en déduire que du point de vue de la charge portée par les conducteurs, le système étudié est équivalent à un condensateur plan d'épaisseur $\xi_D/2$ et non d . On retrouve le fait que les systèmes coulombiens compensent des potentiels électrostatiques extérieurs sur quelques longueurs d'écran au voisinage de leurs frontières.

Dans le cas où le plasma n'est pas symétrique, le deuxième terme de (V.57) est en général non nul et la relation entre la charge d'un conducteur et le potentiel est alors affine avec une ordonnée à l'origine non nulle. Le système ne vérifie donc pas la relation habituelle des condensateurs $Q = CV$ où Q est la charge de l'électrode portée au potentiel V par rapport à l'autre. Même avec une différence de potentiel nulle, les deux parois se chargent sous l'influence de la dissymétrie dans la composition du système coulombien. Pour $V = 0$, les charges des conducteurs sont en effet :

$$\sigma_{\text{cond}}^o(V = 0) = \sigma_{\text{cond}}^d(V = 0) = \sigma_{\text{propr}} \quad (\text{V.59})$$

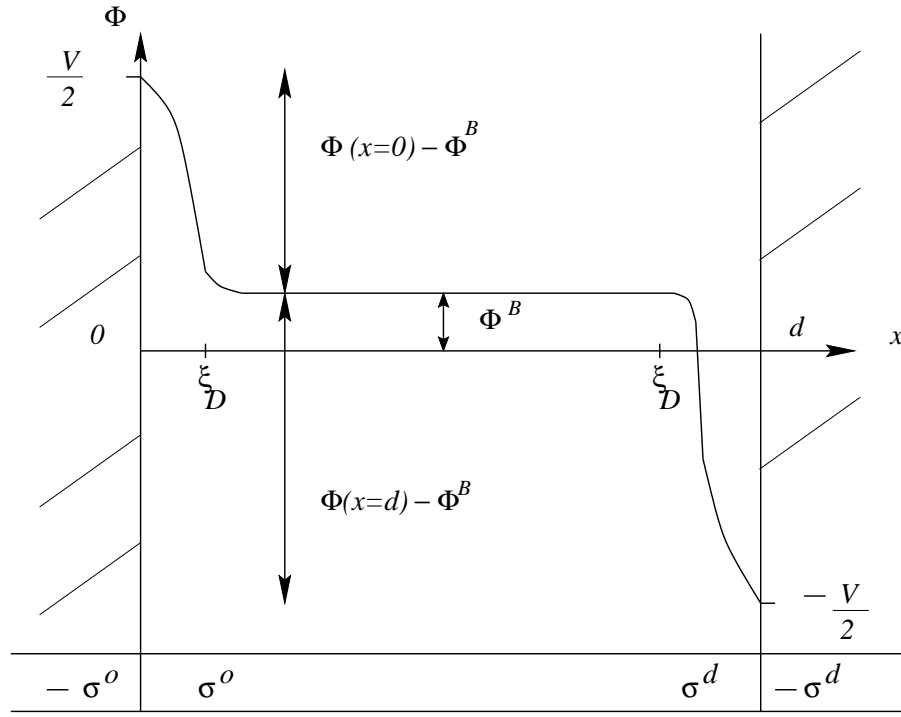


Figure V.2: Variations du potentiel électrostatique dans le système étudié. Φ^B , *indépendant de V* est nul pour un fluide symétrique pour les charges et non nul pour un fluide dissymétrique en général. Notons que la dissymétrie entre les deux plaques a pour origine celle dans la composition du système coulombien.

qui ne sont pas nulles quand le plasma n'est pas symétrique en général. Ceci est dû au champ électrostatique propre des systèmes coulombiens dissymétriques. Pour un plasma dissymétrique soumis à une différence de potentiel non nulle, le système ne vérifie pas non plus la relation commune des condensateurs plans dans le vide $\sigma_{\text{cond}}^o = -\sigma_{\text{cond}}^d$ et le lien entre les deux densités sur les conducteurs est :

$$\sigma_{\text{cond}}^o(V) = -\sigma_{\text{cond}}^d(V) + 2\sigma_{\text{propr}} \quad (\text{V.60})$$

Les deux doubles couches (ainsi que les deux conducteurs) ne portent pas de charges égales en valeur absolue. Mais l'électroneutralité d'une double couche avec la paroi en son voisinage reste toujours vérifiée. Ensuite notons que σ_{propr} est indépendant de V et suivant la composition du plasma, il se peut que pour une paroi donnée, σ_{cond} soit de signe opposé au potentiel de cette paroi : la contribution due au champ propre est supérieure dans ces cas à celle du champ extérieur. Pour l'autre paroi, ces deux effets s'ajouteront au contraire et la paroi sera plus fortement chargée. Enfin, la capacité différentielle par unité de surface de ce système est :

$$C = \frac{\partial \sigma_{\text{cond}}^o}{\partial V} = \frac{\epsilon_s \kappa_D}{8\pi} \quad (\text{V.61})$$

Pour elle, le système est équivalent à un condensateur plan d'épaisseur $\xi_D/2$. Nous pouvons récapituler les résultats précédents sur les figures V.2 et V.3

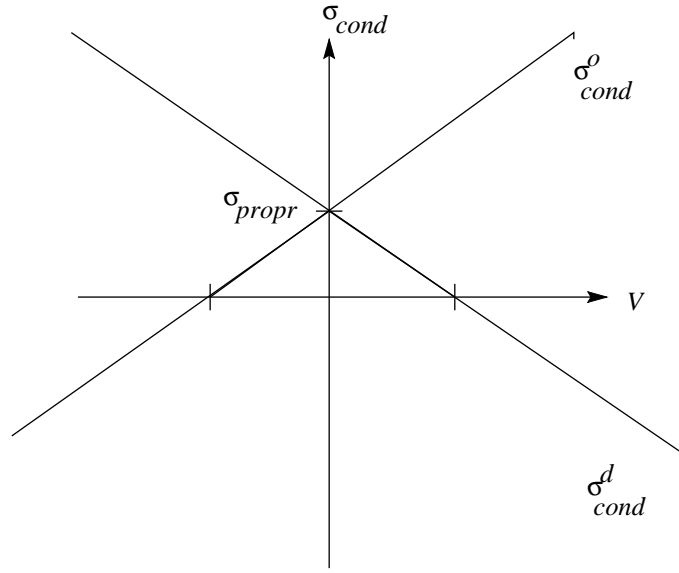


Figure V.3: Charges portées par les conducteurs en fonction du potentiel extérieur. Les pentes de ces droites sont $\pm\epsilon_s\kappa_D/8\pi$ et σ_{propr} est nul pour un plasma symétrique. On constate que dans la zone $|V| \leq 8\pi|\sigma_{\text{propr}}|/(\epsilon_s\kappa_D)$, les deux plaques portent des charges de même signe.

V.5 Existence de la limite thermodynamique

Toujours dans l'optique d'étudier l'effet d'écran qu'un système coulombien peut opposer à un champ de force électrostatique extérieur, nous pouvons étudier l'influence de parois chargées. Cette étude était en fait préliminaire à nos calculs pour les plasmas classiques à trois dimensions et peut être vue comme une introduction aux mécanismes en jeu dans cette physique. En effet, nous nous restreindrons au cas d'un plasma à une composante à deux dimensions, avec une interaction coulombienne elle aussi à deux dimensions (i.e. l'interaction entre particules est dans un système homogène en $\ln r$) et pour une température particulière $\Gamma_{2D} = \beta e^2 = 2$. Nous savons que ce modèle est exactement soluble dans certaines géométries pour cette valeur de la constante de couplage et peut permettre de tester les comportements des fluides coulombiens (cf. [AJ81] et [Jan81]). Pour notre propos, nous avons pour but de décrire une situation où le système est limité par deux parois planes portant des charges surfaciques opposées. Ce modèle permet de comprendre les conditions que doivent vérifier les effets dus aux surfaces pour que la limite thermodynamique existe.

V.5.1 Modèle et méthode de résolution

Nous considérons tout d'abord un fluide coulombien compris entre deux cercles de rayons $R_1 < R_2$ portant une charge $Q = 2\pi R_1\sigma_1 = -2\pi R_2\sigma_2$. On considère donc N particules de charge e entre les deux cercles (donc de densité $\rho = N/\pi(R_2^2 - R_1^2)$) et pour assurer l'électroneutralité, nous considérons que l'espace entre les deux cercles est rempli par un fond continu de densité de charge $-e\rho$. L'énergie électrostatique d'un tel système peut être obtenue soit en calculant le travail pour amener de manière quasi-statique toutes les charges,

soit en calculant l'intégrale du champ électrostatique au carré et le résultat est :

$$\mathcal{E} = \sum_{i < j} -e^2 \ln(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_j \left\{ \frac{1}{2} \pi e^2 \rho \mathbf{r}_j^2 - (\pi e^2 \rho R_1^2 + eQ) \ln(\mathbf{r}_j) \right\} + E_0 \quad (\text{V.62})$$

où E_0 est une constante traduisant l'énergie du fond continu et des charges extérieures. Le premier terme décrit les interactions entre les charges mobiles; les deux termes proportionnels à $e^2 \rho$, l'interaction entre les particules et le fond continu; le terme proportionnel à Q , l'interaction des charges extérieures avec les particules. Le facteur de Boltzmann associé à un tel système est donc :

$$e^{-\beta \mathcal{E}} = A \prod_{i < j} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{\Gamma_{2D}} \prod_j \left(e^{-\pi \rho \mathbf{r}_j^2} \mathbf{r}_j^\zeta \right) \quad (\text{V.63})$$

où A et ζ sont des constantes du problème. Le point crucial est que pour $\Gamma_{2D} = 2$, le produit traduisant l'interaction à deux corps $\prod_{i < j} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2$, peut être relié à un déterminant de Vandermonde, où chaque colonne est constituée de fonctions orthogonales entre elles. L'intégration sur toutes les configurations possibles des positions des N particules de ce poids de Boltzmann, peut alors se factoriser en un produit de N intégrations sur les coordonnées d'une particule. Le problème est ainsi rendu soluble. La densité de particules entre les deux cercles est alors finalement donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho \sum_{n=1}^N \frac{e^{-\pi \rho r^2} (\pi \rho r^2)^{\zeta/2+n-1}}{\gamma(n + \zeta/2, \pi \rho R_2^2) - \gamma(n + \zeta/2, \pi \rho R_1^2)} \quad (\text{V.64})$$

où $\zeta = 2\pi \rho R_1^2 + 2Q/e$ et les fonctions γ sont les fonctions gamma incomplètes $\gamma(\alpha, x) = \int_0^x dt e^{-t} t^{\alpha-1}$.

V.5.2 Résultats

Pour obtenir la géométrie de deux parois planes parallèles distantes de d , il suffit de faire tendre les rayons des deux cercles vers l'infini avec une différence finie : $R_1 \rightarrow \infty$ avec $R_2 - R_1 = d$ et une densité ρ constante. Nous supposons de plus que le système est macroscopique dans le sens où $d \gg a^4$. On peut alors obtenir des expressions approchées de (V.64) par la méthode du col. La limite $R_1 \rightarrow \infty$ à ρ fixée implique que $N \rightarrow \infty$ et nous sommes donc en train de considérer la limite thermodynamique du système (si la densité surfacique σ_1 est fixée, la charge totale portée par les deux cercles tend elle aussi logiquement vers l'infini).

Pour caractériser l'existence de cette limite, définissons le rapport d'influence τ comme la rapport de la charge extérieure sur la charge totale du système des particules mobiles :

$$\tau = \left| \frac{Q}{eN} \right| = \left| \frac{\sigma_1}{e \rho d} \right| \quad (\text{V.65})$$

Nous trouvons alors qu'il existe une zone macroscopique où les propriétés du plasma sont indépendantes des charges sur les parois à condition que $\tau \ll 1$. Nous commenterons plus

⁴ a désignant toujours la distance moyenne entre les particules

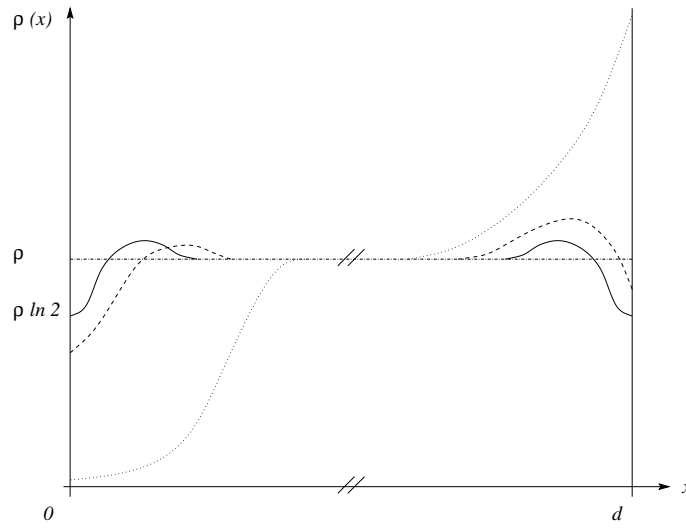


Figure V.4: Allure des profils de densité d'après le modèle soluble. La courbe pleine correspond à une charge surfacique nulle sur les deux parois; la courbe en tirets correspond à une charge surfacique petite devant celle des charges mobiles, ea (où a est la distance moyenne entre particules); la courbe en pointillés correspond à une charge surfacique grande devant celle des charges mobiles. Toute la zone indépendante de l'état des frontières est comprise entre les deux traits parallèles.

loin la signification physique de cette condition. En la supposant vérifiée, les densités sont données par la relation intégrale :

$$\rho(x) = \frac{2\rho}{\sqrt{\pi}} \int_{-\sqrt{2\pi\rho}(x-\sigma_1/(e\rho))}^{\sqrt{2\pi\rho}(d-x+\sigma_1/(e\rho))} dt \frac{e^{-t^2}}{\text{Erf}(t + \sqrt{2\pi\rho}x) + \text{Erf}(\sqrt{2\pi\rho}(d-x) - t)} \quad (\text{V.66})$$

Au contact des deux parois, la densité prend la valeur :

$$\rho(\text{contact}) = \rho \left\{ \ln 2 - \ln \left[1 + \text{Erf} \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\rho}} \frac{\sigma}{e} \right) \right] \right\} \quad (\text{V.67})$$

où σ est la charge surfacique de la paroi considérée. L'allure des différents profils de densité sont représentés sur la figure V.4. Nous vérifions que dans les conditions d'étude, la moitié du fluide la plus proche d'une paroi porte une charge surfacique totale exactement opposée à celle de la paroi considérée⁵. La plasma se répartit donc bien pour venir écranter les charges extérieures. Dans ce modèle, nous ne sommes pas obligés par principe de nous restreindre au cas où la charge surfacique extérieure est petite devant celle des particules mobiles : nous pouvons alors considérer le cas où $|\sigma| \gg ea$ et nous constatons logiquement que le voisinage immédiat d'une paroi est très fortement dépeuplé, quand la paroi porte une importante charge du même signe que celui des charges mobiles et très fortement peuplé dans l'autre cas.

V.5.3 Analyse

Ces propriétés générales des fluides coulombiens n'ont été obtenues qu'à la condition que le rapport d'influence τ est tel que $\tau \ll 1$. Cette condition nous éclaire ainsi sur l'existence

⁵mais comme les deux parois portent des densités de charges opposées, la charge totale du plasma est bien nulle

de la limite thermodynamique dans le cas d'un système avec des parois chargées : nous entendrons par existence de la limite thermodynamique, l'existence d'une zone macroscopique où les densités sont constantes, indépendantes de l'état des surfaces. L'existence de la limite thermodynamique se trouve ainsi liée au fait qu'il y ait beaucoup plus de charges mobiles que de charges sur les parois. Ceci apparaît bien logique avec la condition attendue pour les systèmes coulombiens, que la charge nette du plasma au contact d'une paroi est opposée à celle de cette paroi. Ce rapport d'influence quantifie ainsi à quelle condition on peut considérer que l'action des charges en surface (avec une interaction à longue portée) reste localisée au voisinage des frontières sur des distances microscopiques. Pour une géométrie donnée (d fixée), il faut que la charge extérieure ne soit pas trop grande ($|\sigma| \ll |\epsilon \rho d|$). Pour une charge surfacique extérieure donnée, il faut que le système soit suffisamment grand ($d \gg |\sigma/(\epsilon \rho)|$). Si nous considérons des situations où ces conditions ne sont pas respectées, les effets surfaciques ne peuvent plus être séparés des effets volumiques et la limite thermodynamique n'est pas atteinte.

Troisième partie

Fluides coulombiens quantiques au voisinage d'une paroi

Chapitre VI

Mise en perspective, bis.

VI.1 Problématique

En ce qui concerne les systèmes coulombiens quantiques au voisinage d'une paroi, il n'existait à notre connaissance aucun résultat analytique exact dans la littérature. Nous avons donc essayé d'obtenir les profils de densité et le comportement asymptotique des corrélations pour de tels systèmes. Pour mémoire, rappelons que pour des particules classiques, les corrélations à deux corps décroissent algébriquement comme $1/y^3$ au voisinage d'une paroi simple ou diélectrique, et exponentiellement le long d'une paroi conductrice (cf. II.4).

Par ailleurs, dans un système quantique homogène, nous savons aujourd'hui que du fait des fluctuations quantiques de position, les corrélations de particules ne décroissent pas exponentiellement vite mais seulement en $1/r^6$ à grande distance, et la symétrie du problème est un élément crucial en ce qui concerne la puissance de cette décroissance. La question se pose donc de savoir comment est modifié le comportement asymptotique des corrélations quand cette symétrie n'est plus présente. L'étude d'un plasma quantique au voisinage d'une paroi s'inscrit dans cette démarche.

L'influence de la dynamique quantique sur les corrélations à grande distance dans un système homogène, est commodément analysée grâce à la description en intégrale de chemin¹. A. Alastuey et Ph. Martin l'ont utilisée pour la première fois afin d'exhiber la décroissance des corrélations en $1/r^6$ dans un fluide homogène, calculée dans un développement semi-classique, en statistique de Maxwell-Boltzmann avec un potentiel coulombien régularisé à l'origine. Les fluctuations quantiques d'une particule sont ainsi représentées par un chemin fermé de forme aléatoire, appelé filament. Ces fluctuations sont à l'origine d'interactions quantiques entre les filaments de type dipôle-dipôle, qui décroissent seulement en $1/r^3$. Après moyenne sur les fluctuations, c'est en quelque sorte le carré de cette interaction qui est dominant et à l'origine de la "queue" algébrique en $1/r^6$ dans les fonctions de corrélation statiques.

La prise en compte des statistiques quantiques aboutit à une description où les chemins ne sont en fait plus fermés mais partent d'une particule pour aboutir sur la particule avec laquelle elle est échangée. On peut alors définir la notion de boucle fermée qui représente les chemins de toutes les particules échangées dans un même cycle (cf. [Cor96c]). *L'équivalence entre un système de particules quantiques et un système de boucles classiques permet à la fois de prendre en compte simplement les effets de la statistique et de la dynamique quantiques et aussi de généraliser aux systèmes quantiques, des techniques développées pour des systèmes classiques.* Ainsi, en tenant compte de la statistique de Fermi-Dirac ou Bose-

¹on pourra se reporter au chapitre VII pour une rapide introduction à cet outil

Einstein, F. Cornu a montré que les corrélations décroissent bien en $1/r^6$ à grande distance, dans un système quantique homogène avec l'interaction coulombienne non régularisée. On peut en effet obtenir une représentation diagrammatique des densités et des fonctions de corrélation en utilisant des développements de Mayer. Comme dans la description classique, les diagrammes ainsi produits sont divergents séparément dans la limite thermodynamique, du fait de la longue portée de l'interaction coulombienne (même si elle est modifiée dans le cas de l'interaction des boucles, elle présente toujours une décroissance en $1/r$ à grande distance). Néanmoins, comme on l'a exposé dans le cas classique, il est possible de resommer systématiquement certaines contributions (en chaîne notamment) pour obtenir des diagrammes bien définis dans la limite de volume infini. Dans l'esprit des travaux de Meeron, cette resommation introduit en fait systématiquement l'effet d'écran entre les particules. Toutefois l'interaction coulombienne s'effectuant à temps égaux dans le monde des boucles, l'effet d'écran entre particules quantiques s'avère être beaucoup moins efficace que dans le cas classique.

En outre, dans la limite où le plasma peut être considéré comme faiblement dégénéré et faiblement couplé, il est aussi possible de calculer le coefficient exact de cette décroissance algébrique. Par exemple, pour un plasma à deux composantes, avec deux espèces $+$ et $-$ portant des charges $e_+ = -e_-$, la fonction de corrélation statique décroît asymptotiquement comme (cf. [Cor97a]) :

$$\frac{\rho_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)T}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^2} \underset{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{960} \beta^4 \hbar^4 e^4 \left[\frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right]^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^6} \quad (\text{VI.1})$$

Notre cheminement a été d'étendre cette démarche à l'étude des plasmas au voisinage d'une paroi.

VI.2 Méthode de résolution

Profils de densité

Une fois établie l'équivalence entre un système de particules quantiques et un système de boucles classiques (dont les chemins se paramétrisent sous la forme $\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s)$ où λ désigne la longueur d'onde thermique de de Broglie), il est possible d'obtenir une expression diagrammatique des densités dans l'esprit des développements en graphes de Mayer, qui se généralisent à l'espace des boucles. Pour l'étude du voisinage d'une paroi, nous rencontrons les deux mêmes pathologies que celles rencontrées dans le cas classique :

- la longue portée de l'interaction coulombienne entre les particules et aussi entre les particules et leurs images,
- la divergence de l'interaction d'une particule avec son image au voisinage de la paroi.

Dans un premier temps nous opérons une double resommation partielle des diagrammes, généralisant ainsi au cas quantique la double resommation effectuée dans le cas classique. Cette technique permet d'introduire systématiquement l'effet d'écran entre les particules, mais celui-ci s'avère être beaucoup moins efficace que dans le cas classique, du fait des fluctuations quantiques de position. D'un point de vue technique, la différence qualitative entre l'effet des fluctuations quantiques et classiques intervient par la différence entre l'interaction à temps égaux et l'interaction électrostatique entre boucles.

Les fugacités ressommées, généralisations au cas quantique de celles définies pour le cas classique et qui incorporent tous les effets à un corps, s'expriment alors comme :

$$\begin{aligned} \bar{z}^{[j]}(\mathfrak{L}) = z_\alpha \exp \left\{ -\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [\phi_j - v_b](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s')) \right\} \\ \exp \left\{ \frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [1 - \delta(s - s')][v_w - v_b](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s')) \right\} \quad (\text{VI.2}) \end{aligned}$$

Si on retrouve bien dans la première exponentielle un terme qui tend exponentiellement vite vers sa valeur en volume quand x augmente, la deuxième exponentielle ne tend elle qu'algébriquement (en $1/x^3$) vers sa limite dans le volume. L'origine de ce comportement est à nouveau les fluctuations quantiques de position responsables de l'interaction à temps égaux entre les boucles. Cette double resommation permet néanmoins d'amoindrir la longue portée de l'interaction coulombienne en la rendant intégrable et de soigner ainsi les séries de graphes produits, des divergences dues à la longue portée de l'interaction coulombienne.

En ce qui concerne l'interaction d'une particule avec son image, la dynamique quantique assure que les éléments de matrice du hamiltonien incluant cette interaction sont finis. On retrouve ainsi le non-effondrement des charges de signes opposés en mécanique quantique². Il n'y a donc pas lieu d'introduire une taille finie pour les particules. Mais, si l'interaction d'une particule avec son image ne pose pas de problème de principe en mécanique quantique, les expressions que nous avons à considérer dans nos développements diagrammatiques n'ont pas d'analogues avec le cas classique. Nous avons déjà commencé l'étude analytique de l'effet des fluctuations de positions pour une particule mais nous n'avons toutefois pas encore fini d'incorporer cette interaction dans tout le formalisme aboutissant aux densités de particules.

Les résultats analytiques qui vont être exposés dans les paragraphes sur les profils de densité ne concernent donc que des systèmes quantiques au voisinage d'une paroi simple, où nous n'avons plus à considérer ces images. Dans ce cas, nous avons pu obtenir les deux potentiels ressommés ϕ_1 et ϕ_2 , généralisations de ceux rencontrés dans le cas classique, en utilisant la même méthode de résolution des équations différentielles de type Schrödinger à une dimension que dans le cas classique, méthode qui s'adapte particulièrement bien aux équations obtenues dans le cas quantique.

Corrélations

En ce qui concerne les corrélations, on peut tout d'abord obtenir une représentation diagrammatique des développements en densité, similaire à celle des développements en fugacité pour les densités (seules les règles topologiques imposées aux diagrammes sont différentes). Ensuite, nous avons ressommé systématiquement les divergences coulombiennes (cf. [Cor96c])³ pour obtenir des graphes bien définis dans la limite thermodynamique. Nous avons pu calculer tous les ingrédients des graphes (poids et liens) pour des systèmes au voisinage d'une paroi simple, grâce notamment à la méthode de résolution développée pour les potentiels ressommés classiques. Le comportement asymptotique des corrélations est obtenu par les non-analyticités à l'origine, des transformées de Fourier le long de la paroi, dont les expressions sont explicites dans notre étude pour des plasmas faiblement dégénérés et faiblement couplés.

²de la même manière que le système d'un proton et d'un électron est stable en mécanique quantique

³cette méthode s'avère même être plus simple que pour l'étude des densités car les règles topologiques interdisent par exemple les diagrammes en anneau cités précédemment

VI.3 Résultats nouveaux

VI.3.1 Profils de densité

Les développements diagrammatiques cités précédemment, après ressommations, permettent d'obtenir les expressions explicites des densités dans le cas d'un plasma faiblement dégénéré ($\lambda/a \ll 1$) et faiblement couplé ($\Gamma \ll 1$) en puissances de deux petits paramètres : les effets quantiques se manifestent en fait à l'ordre $\Gamma^{1/2}(\lambda/a) = \kappa_D \lambda$ et certains effets d'origine classique construisent des termes d'ordre $\Gamma^{3/2}$. Avec l'hypothèse supplémentaire que les effets d'échange peuvent être négligés (ce qui se traduit par la contrainte $\Gamma^{3/2} \gg (\lambda/a)^3$ qui implique $\kappa_D \lambda \gg (\lambda/a)^3$), nous trouvons aux premiers ordres en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ que les profils de densité au voisinage d'une paroi simple peuvent se mettre sous la forme :

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B \left[1 - e^{-\frac{2x^2}{\lambda_\alpha^2}} \right] \left\{ 1 - \beta e_\alpha \Phi(x) - \frac{1}{2} \kappa_D \beta e_\alpha^2 \bar{L}^Q(\kappa_D x; 0) \right\} \quad (\text{VI.3})$$

pour $x > 0$, où nous calculons explicitement les fonctions Φ et \bar{L}^Q . Elles décroissent exponentiellement sur l'échelle ξ_D loin de la paroi. Dans un régime physique où on vérifierait seulement $\Gamma^{3/2} \gg (\lambda/a)^6$, le résultat (VI.3) est encore valable à l'ordre $\kappa_D \lambda$, mais les termes d'ordre $\Gamma^{3/2}$ peuvent être du même ordre de grandeur que certains termes négligés et sont donc à oublier si cela est le cas. Ces densités font intervenir trois effets. Le terme entre crochets s'annule comme $(x/\lambda_\alpha)^2$ au voisinage de la paroi et tend gaussiennement vite vers 1. Il traduit en fait l'annulation des fonctions d'onde des particules au contact d'une paroi. Le terme $e_\alpha \Phi$ représente l'interaction d'une particule avec le champ électrostatique créé par le fluide coulombien (du fait d'un profil de densité de charge en général non-nulle au voisinage de la paroi). Enfin l'énergie $\kappa_D e_\alpha^2 \bar{L}^Q/2$ représente la répulsion du mur via la déformation des nuages de polarisation : elle a la même structure que dans le cas classique aux ordres considérés. Les effets quantiques sont ainsi prépondérants au contact de la paroi puisqu'ils imposent l'annulation des densités. Mais, si cette annulation est localisée sur quelques longueurs d'onde thermiques de de Broglie au voisinage de la paroi, les effets quantiques se manifestent aussi beaucoup plus profondément dans le système grâce au potentiel électrostatique créé au voisinage immédiat de la paroi : nous trouvons ainsi que l'approche des densités vers leurs valeurs en volume comprend un terme de la forme $\hbar \beta e_\alpha \mathfrak{B} e^{-x/\xi_D}$ (où \mathfrak{B} est une constante dépendant de la composition du plasma). Ce terme, d'origine quantique, décroît seulement sur la longueur d'écran classique de Debye (qui dans les régimes physiques considérés est telle que $\xi_D \gg a \gg \lambda$). C'est un effet combiné des annulations des fonctions d'onde sur la paroi et des interactions coulombiennes entre les particules du fluide coulombien qui sont à longue portée.

Les effets quantiques se manifestent aussi de manière sensible sur la densité de charge : dans le cas classique, celle-ci a une structure parfois assez simple, en deux couches de signes opposés. Cependant nous constatons que les effets quantiques assurent la formation d'une structure complexe en plusieurs couches, même au voisinage d'une paroi simple.

Théorème de contact

Une généralisation du théorème de contact classique, aux systèmes quantiques au voisinage d'une paroi simple, est présentée dans cette thèse. L'idée de départ est de décrire le mur par un potentiel fini (mais tout de même grand devant l'énergie typique des particules) : ceci permet de résoudre une équation de Schrödinger approchée pour chaque particule et

de donner la pression en fonction des propriétés statistiques du système. En prenant la limite d'un mur décrit par un potentiel infiniment répulsif, la pression est reliée aux profils de densité par :

$$P = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{4m_{\alpha}} \frac{d^2 \rho_{\alpha}}{dx^2} (x = 0^+) \quad (\text{VI.4})$$

pour une paroi simple. Quand on applique ce résultat aux profils de densité que nous avons obtenus, nous trouvons que la pression a la même expression que dans le cas classique aux premiers ordres en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$. On peut remarquer que la correction d'origine quantique d'ordre $\kappa_D \lambda$, n'intervient pas dans la pression en volume car cette correction a pour origine l'annulation des fonctions d'onde sur la paroi, effet qui doit bien s'effacer dans un fluide coulombien loin de la paroi.

VI.3.2 Corrélations

Les résultats nouveaux exposés avant ce point concernaient les caractéristiques des profils de densité au voisinage d'une paroi. Au-delà de l'intérêt propre de cette étude, ces densités sont aussi à la base du calcul des corrélations le long d'un mur. C'est à cette étude que sont consacrés les deux derniers chapitres de cette partie. Nous avons tout d'abord étudié un modèle simplifié de plasma dont on attend qu'il fournisse, au moins de manière qualitative, le comportement asymptotique des corrélations (cf. l'article *Classical and quantum algebraic screening in a Coulomb plasma near a wall : A solvable model* paru dans J. STAT. PHYS., Vol. **97**, 173, (1999), reproduit au chapitre IX). Dans ce modèle seules deux particules sont décrites par la mécanique quantique. Un premier traitement du problème plus réaliste à N-corps quantiques est exposé dans l'article *Quantum Coulomb screening in the vicinity of a wall* paru dans J. PHYS. IV FRANCE, Vol. **10**, 441 (2000) et présenté au chapitre X.

Modèle soluble

Le modèle, que nous avons étudié en tout premier lieu, considère deux particules quantiques plongées dans un plasma classique et la dynamique des particules est décrite en termes d'intégrales de chemin. Ce modèle simplifié avait déjà été introduit dans le cas d'un système homogène (cf. [AM89]) ainsi que pour un système soumis à un champ magnétique (cf. [Cor98c]) et il avait pu donner un bon aperçu du comportement asymptotique des corrélations. Il a l'avantage d'être soluble et d'éviter d'avoir à prendre en compte certains effets quantiques qui ne sont pas pertinents pour notre propos.

Nous nous sommes donc concentrés sur la modification par les fluctuations quantiques, de l'effet d'écran dans l'interaction effective entre deux particules. Dans cette optique, nous avons dans un premier temps laissé de côté l'effet à un corps de l'interaction d'une particule avec son image. Les résultats que nous obtenons sont donc en fait valides pour la région $x \gg \beta e^2 \Delta$. Dans le régime physique qui nous a intéressé la longueur d'onde thermique de de Broglie est supposée telle que $\lambda \gg \beta e^2$ et par conséquent la condition $x \gg \beta e^2 \Delta$ est compatible avec l'étude sur des distances $x \gtrsim \lambda$ des phénomènes quantiques qui apparaissent à l'échelle λ . La réponse électrostatique du mur se manifeste alors principalement sur l'interaction effective à deux corps. Pour obtenir les propriétés statistiques du plasma classique, nous avons supposé ce dernier faiblement couplé ($\Gamma \ll 1$) et l'avons traité dans la limite de Debye-Hückel. Nous n'avons pas au cours de cette étude, les profils de densité exposés

dans la partie sur les plasmas classiques. Nous avons dès lors considéré des régimes physiques où les corrections aux profils de densité peuvent être considérées comme négligeables : non seulement le plasma est supposé faiblement couplé mais le cœur dur b des particules classiques est en fait supposé tel que $\beta e^2/b \ll 1$, de sorte que l'interaction d'une particule avec son image peut elle aussi être supposé négligeable.

En admettant que l'interaction effective des deux particules quantiques du modèle soluble donne le comportement qualitatif des fonctions de corrélation dans le système à N-corps quantiques, nos conclusions sont les suivantes. La fonction de Ursell $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (telle que la probabilité de trouver une particule en \mathbf{r}' sachant qu'il y en a une en \mathbf{r} est $1 + h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$) se comporte quand la distance y entre les particules le long du mur tend vers l'infini comme :

$$\frac{1}{y^3} \times f(x, x'; \epsilon_w) \quad (\text{VI.5})$$

Le facteur f devant cette décroissance algébrique est le résultat de deux effets $f = f_{\text{elect}} + f_\omega$. La contribution f_ω a une origine purement quantique et s'annule dans la limite classique. La partie f_{elect} est déjà présente dans un plasma classique au voisinage d'une paroi simple ou diélectrique. Nous retrouvons ainsi la décroissance algébrique déduite d'une règle de somme pour les parois simples ou diélectriques (cf. II.4.2). Nous retrouvons aussi que f_{elect} s'annule dans le cas d'une paroi conductrice $f_{\text{elect}}(\epsilon_w = \infty) = 0$, comme dans le cas classique. Cette contribution prend néanmoins en compte certains effets de la dynamique quantique. La structure de f_ω est fondamentalement déterminée par la différence entre l'interaction à temps égaux des chemins décrivant les particules quantiques et l'interaction électrostatique correspondante. Contrairement à la contribution f_{elect} , f_ω ne s'annule pas dans le cas d'une paroi conductrice. Nous conjecturons alors que *les corrélations statiques de particules quantiques décroissent algébriquement (en $1/y^3$) le long d'une paroi conductrice*. En faisant l'hypothèse que les effets quantiques sont tels que $\Gamma^{3/2} \ll (\kappa_D \lambda)^2 \ll 1$, nous pouvons comparer les expressions analytiques pour les deux queues algébriques f_{elect} et f_ω . À l'ordre le plus bas, f_{elect} est donné par sa valeur classique, vérifiant bien la règle de somme (II.36). Cette valeur est ensuite corrigée à l'ordre $\kappa_D \lambda$ par des termes quantiques, concentrés sur quelques longueurs λ au voisinage de la paroi puis à l'ordre $(\kappa_D \lambda)^2$ par des termes quantiques qui subsistent même loin de la paroi. La contribution purement quantique f_ω est quant à elle concentrée au voisinage immédiat de la paroi. Dans le cas d'une paroi simple ou diélectrique dans les régimes étudiés et d'après le modèle soluble, les effets quantiques sur les corrélations sont donc négligeables devant les effets de déformation classiques des nuages de polarisation. En revanche, dans le cas d'une paroi conductrice les effets quantiques sont déterminants : ils assurent une décroissance algébrique des corrélations en $1/y^3$ le long de la paroi; celle-ci est toutefois concentrée au voisinage de la paroi sur quelques longueurs d'onde thermique de de Broglie.

Résultats explicites pour une paroi simple

Le formalisme basé sur l'équivalence avec un système de boucles permet d'obtenir des résultats analytiques pour un système coulombien faiblement dégénéré ($\lambda/a \ll 1$) et faiblement couplé ($\Gamma \ll 1$). Nous avons mené jusqu'au bout cette démarche pour l'étude du voisinage d'une paroi simple. Dans ce cas, le lien ressommé entre deux boucles coïncide à l'ordre le plus bas avec l'interaction effective entre les particules dans un plasma classique. Cette interaction est responsable du comportement algébrique des corrélations dans le cas

classique :

$$\frac{\rho_{\text{cl}\alpha\gamma}^{(2)T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho_{\text{cl}\alpha}(\mathbf{r})\rho_{\text{cl}\gamma}(\mathbf{r}')} \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{y^3} \times f_{\text{cl}}(x, x') \quad (\text{VI.6})$$

où $f_{\text{cl}}(x, x') = -2\beta e_\alpha e_\gamma \xi_D^2 e^{-(x+x')/\xi_D}$ et ξ_D désigne la longueur d'écran de Debye.

Les effets quantiques se manifestent alors comme des corrections par rapport à ce comportement classique. Dans un régime physique où nous supposons également $\Gamma \ll \lambda/a \ll \Gamma^{1/4}$, nous pouvons analyser les contributions de tous les diagrammes et sélectionner ceux qui interviennent à l'ordre $\kappa_D \lambda$, qui est l'ordre de la première correction quantique. Le résultat de cette analyse est qu'au voisinage d'une paroi simple, les corrélations statiques d'un système quantique sont de la forme :

$$\frac{\rho_{\alpha\gamma}^{(2)T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho_\alpha(\mathbf{r})\rho_\gamma(\mathbf{r}')} \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{y^3} \times f_{\text{cl}}(x, x') \left\{ 1 + \beta \hbar \left[a_0 + b_0 (e^{-x_1/\xi_D} + e^{-x_2/\xi_D}) - c_0 \left(\frac{\mu(x_1/\lambda_1)}{\sqrt{m_1}} + \frac{\mu(x_2/\lambda_2)}{\sqrt{m_2}} \right) \right] \right\} \quad (\text{VI.7})$$

au premier ordre en $\kappa_D \lambda$. Dans cette expression a_0 , b_0 et c_0 dépendent de la composition du système coulombien (i.e. des valeurs des charges, densités et masses des particules) et la fonction μ est donnée par $\mu(u) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} u^2 \text{Erfc}(\sqrt{2}u)/(1 - e^{-2u^2})$. Les corrections quantiques sont de deux types. La fonction μ est donnée par la mesure de l'étendue moyenne des fluctuations quantiques de position selon x , qui s'identifie à un dipôle. Ce dipôle est créé par la contrainte due à la présence du mur sur les chemins et n'est vraiment sensible que sur quelques longueurs d'onde thermiques de de Broglie au voisinage de la paroi. Les termes faisant intervenir cette fonction traduisent l'interaction entre ce dipôle et les dipôles classiques formés par une particule et son nuage de polarisation. Les autres termes dans la première correction quantique traduisent quant à eux l'effet sur les interactions coulombiennes, de l'annulation des fonctions d'onde au contact de la paroi. On retrouve dans cette contribution une caractéristique déjà observée sur les profils de densité correspondant au même système : *les effets quantiques sur les corrélations se manifestent sur une zone au contact de la paroi, d'épaisseur la longueur d'écran classique de Debye*, c'est-à-dire beaucoup plus profondément que la zone (quelques λ) où les fonctions d'onde s'annulent. Que ce soit pour les densités ou pour les corrélations, cette caractéristique est toujours liée à la longue portée de l'interaction coulombienne et à la contrainte imposée à ces interactions par l'annulation des densités au contact de la paroi.

Retour sur les systèmes classiques

Des expressions concernant les fonctions de corrélation calculées à l'ordre $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ pour des particules quantiques au voisinage d'une paroi simple, il est possible d'obtenir les fonctions de corrélation de particules classiques en prenant la limite $\hbar \rightarrow 0$. Les résultats du dernier chapitre montreront que la première correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$ au comportement algébrique des corrélations, étant moins concentrée spatialement près de la paroi pour un plasma dissymétrique, peut devenir dominante sur $f_{\text{cl}}(x, x')$. Son signe étant, loin de la paroi, inverse à celui de f_{cl} , la prise en compte de la correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$ au comportement algébrique des fonctions de corrélation peut aboutir à une *attraction effective entre particules chargées de même signe*, au voisinage d'une paroi simple, pour un plasma dissymétrique.



Chapitre VII

Équivalence avec un système de boucles

Dans ce chapitre, nous allons voir l'équivalence citée précédemment entre un système coulombien quantique et un système de boucles classiques. L'ingrédient de base de cette préparation est la représentation de la dynamique quantique des particules via l'intégrale de chemin.

VII.1 Ensemble grand-canonique quantique

On considère un fluide coulombien de particules quantiques de charges e_α , masses m_α et spins S_α . Le hamiltonien de ce système, tenant compte des énergies cinétiques et électrostatiques est :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} e_i e_j \hat{v}_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i e_i^2 \hat{V}_{\text{self}}(x_i) + \sum_i \hat{V}_{\text{SR}}(x_i) \quad (\text{VII.1})$$

les sommes s'effectuant sur les N_α particules d'espèces α pour toutes les espèces $\alpha = 1, \dots, n_s$. L'opérateur \hat{v}_w traduit l'interaction électrostatique totale entre particules, tenant compte d'éventuelles images sur la paroi :

$$\hat{v}_w|\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rangle = \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \Delta \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'^*|} \right) |\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rangle \quad (\text{VII.2})$$

et \hat{V}_{self} est l'opérateur traduisant l'interaction d'une particule avec son image :

$$\hat{V}_{\text{self}}|\mathbf{r}\rangle = -\frac{\Delta}{4x}|\mathbf{r}\rangle \quad (\text{VII.3})$$

Si les particules sont en réalité plongées dans un solvant décrit comme un fond continu de constante diélectrique ϵ_s , les interactions \hat{v}_w et V_{self} sont pondérées d'un facteur $1/\epsilon_s$ que nous choisissons d'intégrer dans les charges des particules (ces dernières comprennent donc un facteur $1/\sqrt{\epsilon_s}$ chacune en plus de leurs valeurs dans le système d'unités de Gauss). Cet hamiltonien est l'analogue de celui du cas classique (III.12) où les potentiels de type cœur dur entre particules n'ont plus lieu d'être introduits car la dynamique quantique assure que les particules de charges opposées ne s'effondrent pas les unes sur les autres.

On choisit de décrire le système dans l'ensemble grand-canonique où notre formalisme est opérationnel. On supposera donc le fluide coulombien en contact avec un thermostat à la température inverse $\beta = 1/k_B T$ et un réservoir de particules imposant des potentiels

chimiques μ_α pour chaque espèce α . Nous avons vu qu'il y a une dégénérescence sur les potentiels chimiques due à l'électroneutralité et la combinaison $\sum_\alpha e_\alpha \mu_\alpha$ peut être choisie arbitrairement. La grande fonction de partition quantique, pour un système de particules contenues dans un volume Λ s'écrit :

$$\Xi(\beta, \{\mu_\alpha\}, \Lambda) = \sum_{\{N_\alpha\}} \text{Tr}_\Lambda \left\{ \exp \left[-\beta \left(\hat{H} - \sum_\alpha \mu_\alpha \hat{N}_\alpha \right) \right] \right\} \quad (\text{VII.4})$$

où la trace s'effectue sur tous les états physiques contenus dans le volume Λ . On choisit de représenter les états quantiques des particules en représentation position et spin. Le postulat de symétrisation impose de symétriser ou d'anti-symétriser les états par rapport à l'échange des particules. Une analyse combinatoire [Cor96c] montre alors que l'on peut réexprimer la grande fonction de partition sous la forme d'une somme sur les permutations assurant la symétrisation :

$$\Xi = \sum_{\{n_p^\alpha\}_{p=1, \dots, \infty}} \prod_{\alpha, p/n_p^\alpha \neq 0} \frac{1}{n_p^\alpha!} \left(\frac{\eta_\alpha^{p-1} (2S_\alpha + 1) e^{p\beta\mu_\alpha}}{p} \right)^{n_p^\alpha} \int_\Lambda \prod_i d\mathbf{r}_i < \{\mathbf{r}_{\pi(i)}\} | e^{-\beta\hat{H}} | \{\mathbf{r}_i\} > \quad (\text{VII.5})$$

L'état $|\{\mathbf{r}_i\}\rangle$ désigne le produit tensoriel $\otimes_i |\mathbf{r}_i\rangle$ et la caractéristique η_α vaut 1 si l'espèce α est bosonique et -1 pour une espèce fermionique. Les permutations π introduites par les statistiques quantiques sont décrites par la séquence des n_p^α désignant le nombre de cycles de la permutation π concernant p particules (donc de longueur p) d'espèce α . Une permutation caractérisée par l'ensemble des n_p^α concerne $\sum_{\alpha=1}^{n_s} \sum_{p=1}^{\infty} p n_p^\alpha$ particules et le produit sur i dans (VII.5) s'effectue de $i = 1$ à $\sum_{\alpha, p} p n_p^\alpha$. Les sommes sur toutes les permutations possibles et sur un nombre quelconque de particules s'effectuent en sommant sur toutes les combinaisons des $\{n_p^\alpha\}$ avec la combinatoire de (VII.5).

VII.2 Représentation de Feynman-Kac

VII.2.1 Pour une particule

Dans cette partie, nous allons voir que les éléments de matrice intervenant dans (VII.5) exprimés en terme d'opérateurs ont une autre représentation en termes d'intégrales dites de chemin. Nous allons tout d'abord étudier le principe de cette méthode sur le cas d'une seule particule. Supposons qu'elle soit décrite par un hamiltonien de la forme $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{SR}}$, où \hat{T} est la partie cinétique, $\hat{V}(x)$ la contribution d'une énergie potentielle à un corps, diagonale dans la base position et \hat{V}_{SR} traduit toujours l'impénétrabilité d'un mur. L'opérateur d'évolution en temps imaginaire se définit comme :

$$\hat{U}(\beta) = \exp(-\beta\hat{H}) \quad (\text{VII.6})$$

et nous allons chercher à obtenir l'élément de matrice $\langle \mathbf{r} | \hat{U} | \mathbf{r} \rangle$. La non-commutativité des opérateurs position et impulsion se contourne en utilisant la formule de Trotter :

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\exp\left(\frac{\hat{A}}{N}\right) \exp\left(\frac{\hat{B}}{N}\right) \right)^N \quad (\text{VII.7})$$

On applique cette formule à l'opérateur d'évolution et en insérant $N - 1$ relations de fermeture, on fait apparaître $N - 1$ coordonnées spatiales que l'on peut toujours voir comme définissant un chemin. L'intégration sur l'impulsion est aisée et on obtient :

$$\langle \mathbf{r} | \hat{U}(\beta) | \mathbf{r} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1} \left(\frac{mN}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\beta S[\mathbf{r}(\tau)]} \quad (\text{VII.8})$$

où S est l'énergie classique associée au chemin défini par les coordonnées $(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N-1})$ et en définissant $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}$ et $\mathbf{r}_N = \mathbf{r}$:

$$S[\mathbf{r}(\tau)] = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j}{\hbar\beta/N} \right)^2 + V(\mathbf{r}_j) + V_{\text{SR}}(\mathbf{r}_j) \right) \quad (\text{VII.9})$$

Dans la limite où $N \rightarrow \infty$, on choisit de représenter le chemin discret défini par les positions \mathbf{r}_i sous la forme d'un chemin continu $\mathbf{r}(\tau)$ avec une abscisse curviligne allant de 0 à $\beta\hbar$ et les conditions aux limites $\mathbf{r}(0) = \mathbf{r}$ et $\mathbf{r}(\beta\hbar) = \mathbf{r}$. En notant la mesure d'intégration sur les chemins :

$$[d\mathbf{r}(\tau)] = \lim_{N \rightarrow \infty} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1} \left(\frac{mN}{2\pi\hbar\beta} \right)^{3N/2} \quad (\text{VII.10})$$

on aboutit à la représentation :

$$\langle \mathbf{r} | \hat{U}(\beta) | \mathbf{r} \rangle = \int_{\mathbf{r}, \tau=0}^{\mathbf{r}, \tau=\beta\hbar} [d\mathbf{r}(\tau)] e^{-\beta S[\mathbf{r}(\tau)]} \quad (\text{VII.11})$$

où dans la limite $N \rightarrow \infty$, on retrouve dans (VII.9) la définition d'une intégrale :

$$S[\mathbf{r}(\tau)] = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[\frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} \right)^2 + V(\mathbf{r}) + V_{\text{SR}}(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{VII.12})$$

L'intégration dans (VII.11) s'effectue sur tous les chemins browniens. Après avoir adimensionné les chemins d'intégration, on obtient l'expression de l'élément de matrice de l'opérateur d'évolution en terme d'intégrale de chemin (dite encore intégrale fonctionnelle) :

$$\langle \mathbf{r} | e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{SR}}(\mathbf{r}) \right)} | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \int \mathfrak{D}_x \boldsymbol{\xi} e^{-\beta \int_0^1 ds V(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s))} \quad (\text{VII.13})$$

Dans cette dernière expression, λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie :

$$\lambda = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (\text{VII.14})$$

qui caractérise l'amplitude des fluctuations quantiques de position à la température inverse β . La variable $\boldsymbol{\xi} = (\xi_x, \boldsymbol{\xi}_{\parallel})$ désigne un chemin adimensionné d'abscisse curviligne s , appelée temps de la boucle dans la suite, variant de 0 à 1; ξ_x est sa projection sur la normale à la paroi et $\boldsymbol{\xi}_{\parallel}$ sa projection parallèlement à la paroi. Le chemin $\boldsymbol{\xi}(s)$ vérifie les conditions aux limites $\boldsymbol{\xi}(0) = \boldsymbol{\xi}(1) = \mathbf{0}$. Le potentiel répulsif du mur $V_{\text{SR}}(x)$ est pris en compte dans la mesure d'intégration $\mathfrak{D}_x \boldsymbol{\xi}$ (qui dépend donc explicitement de la position x par rapport au

mur), puisque chaque chemin pour pouvoir contribuer à l'intégrale (VII.13), est astreint à rester dans le demi-espace $x > 0$:

$$x + \lambda \xi_x(s) > 0 \quad \forall s \quad (\text{VII.15})$$

La projection du chemin sur le mur, ξ_{\parallel} , libre de varier (et indépendante de x) est un chemin gaussien vérifiant :

$$\int \mathfrak{D} \xi_{\parallel} = 1 \quad (\text{VII.16a})$$

$$\int \mathfrak{D} \xi_{\parallel} \xi_{\parallel}(s) = 0 \quad (\text{VII.16b})$$

$$\int \mathfrak{D} \xi_{\parallel} [\xi_{\parallel}(s)]_{\mu} [\xi_{\parallel}(s')]_{\nu} = \delta_{\mu,\nu} \inf(s, s') [1 - \sup(s - s')] \quad (\text{VII.16c})$$

μ et ν désignant deux coordonnées cartésiennes du mur. La relation (VII.13) avec $\hat{V} \equiv 0$ peut servir en sens inverse à calculer la mesure $\int \mathfrak{D}_x \xi_x$ car elle établit la correspondance :

$$\frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \int \mathfrak{D}_x \xi = \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \hat{V}_{\text{SR}}(x) \right)} | \mathbf{r} \rangle \quad (\text{VII.17})$$

Le second membre de cette équation est justement le propagateur d'une particule libre astreinte à se déplacer dans le demi-espace $x > 0$ et on connaît (cf. [Kle95]) son expression pour $x > 0$ et $x' > 0$:

$$\langle x' | e^{-\beta \left(\frac{p_x^2}{2m} + \hat{V}_{\text{SR}}(x) \right)} | x \rangle = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{1/2}} \left[e^{-\frac{|x-x'|^2}{2\lambda^2}} - e^{-\frac{(x+x')^2}{2\lambda^2}} \right] \quad (\text{VII.18})$$

La mesure de l'intégrale fonctionnelle selon la normale à la paroi est donc :

$$\int \mathfrak{D}_x \xi_x = 1 - e^{-\frac{2x^2}{\lambda^2}} \quad (\text{VII.19})$$

Cette mesure tend de manière gaussienne, sur l'échelle λ , vers sa valeur dans un système invariant par rotation : en effet, la condition (VII.15) n'a d'importance que pour x compris sur quelques longueurs λ au voisinage de la paroi (puisque les chemins adimensionnés ξ_x ont une étendue caractéristique 1 du fait de la mesure de l'intégrale fonctionnelle). Enfin, en utilisant toujours le lien entre l'intégrale fonctionnelle et les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution, on peut calculer $\int \mathfrak{D}_x \xi_x \xi_x(s)$ puis son intégration sur s (cf. [Jan80, AC99]) et on trouve :

$$\int_0^1 ds \int \mathfrak{D}_x \xi_x \xi_x(s) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{x}{\lambda} \right)^2 \text{Erfc} \left(\sqrt{2} \frac{x}{\lambda} \right) \quad (\text{VII.20})$$

où Erfc est la fonction erreur complémentaire $\text{Erfc} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty dt e^{-t^2}$. La moyenne (VII.20) tend donc vers zéro, quand x augmente, avec une décroissance gaussienne en x/λ . Elle tend vers zéro pour x grand car loin de la paroi le système retrouve son invariance par rotation, ce qui impose la nullité de cette moyenne. La rapidité (gaussienne) de la décroissance est liée à la mesure de l'intégrale fonctionnelle et aura des conséquences sur les ordres de grandeur de certains diagrammes que l'on aura à considérer dans la suite.

- ✕ Dans la représentation (VII.13) en intégrale de chemin, une particule est ainsi représentée par un filament dont les deux extrémités sont \mathbf{r} , dénommé point racine, et avec une forme aléatoire $\xi(s)$, sur les configurations de laquelle il faut sommer. On a ainsi remplacé la difficulté liée à la non-commutativité des opérateurs de la mécanique quantique par celle liée à l'intégration sur tous les chemins.

VII.2.2 Pour deux particules

Quand on considère deux particules 1 et 2 en interaction coulombienne avec un potentiel v_w , l'hamiltonien de ces deux particules est :

$$\hat{H}^{12} = \hat{H}^1 + \hat{H}^2 + e_1 e_2 \hat{v}_w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{VII.21})$$

où \hat{H}^1 et \hat{H}^2 sont les hamiltoniens contenant tous les effets à un corps (énergie cinétique, potentielle et de répulsion du mur) pour chacune des deux particules, analogues à celui considéré précédemment. Pour calculer les éléments de matrice de cet opérateur, il est possible de reprendre la démarche précédente, en introduisant un chemin pour chacune des particules. Pour un élément de matrice diagonal, on aboutit à la représentation :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \hat{H} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = & \frac{1}{(2\pi\lambda_1^2)^{3/2}} \frac{1}{(2\pi\lambda_2^2)^{3/2}} \int \mathcal{D}_x \xi_1 \mathcal{D}_x \xi_2 \\ & e^{-\beta \int_0^1 ds V(\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \xi_1(s))} e^{-\beta \int_0^1 ds V(\mathbf{r}_2 + \lambda_2 \xi_2(s))} e^{-\beta e_1 e_2 \int_0^1 ds v_w(\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \xi_1(s), \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \xi_2(s))} \quad (\text{VII.22}) \end{aligned}$$

On voit sur cette expression que dans le langage des intégrales de chemin, l'interaction à deux corps présente une propriété remarquable : les chemins décrivant les deux particules, $\xi_1(s)$ et $\xi_2(s)$ *interagissent à temps égaux*. Il faut donc manier l'image des filaments avec précaution. En électrostatique classique, des filaments portant des charges linéiques interagissent par tous les couples de points possibles. Les filaments qui s'introduisent dans l'intégrale de chemin n'interagissent quant à eux, que par des points ayant la même abscisse curviligne. Nous verrons que cette propriété aura des conséquences physiques.

Si on prend en compte aussi les statistiques quantiques, on est amené à considérer des éléments non-diagonaux du hamiltonien, dits aussi termes d'échange $\langle \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 | \hat{H} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle$. On peut encore donner une représentation en termes d'intégrales de chemin de cet élément de matrice. La différence essentielle avec l'expression pour les éléments diagonaux est que les chemins de chacune des particules ne sont plus fermés comme précédemment, mais partent en fait d'une particule (en $s = 0$) pour arriver sur l'autre (en $s = 1$) et qu'un facteur gaussien $\exp\{-|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2/2\lambda_\alpha^2\}$ vient en facteur.

VII.3 Système de boucles

VII.3.1 Équivalence

Par souci de simplicité dans l'exposé de la méthode, nous allons supposer dans la suite que les particules que l'on considère obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann. On ne retient donc dans l'expression (VII.5) que les éléments de matrice diagonaux. En effet, nous pouvons démontrer que les termes d'échange négligés contribuent à l'ordre $(\lambda/a)^3$ dans les densités et les fonctions de corrélation. Nous considérerons des régimes physiques tels

que $(\lambda/a)^3$ pourra être négligé devant les petits paramètres qui s'introduiront, ce qui justifie cette simplification. Le formalisme développé dans la suite peut néanmoins incorporer ces effets d'échange.

La grande fonction de partition du système s'exprime en termes d'intégrales fonctionnelles sous la forme (cf. [Cor96c]) :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{n=1}^N [d\mathfrak{L}_n \bar{z}(\mathfrak{L}_n)] e^{-\beta \sum_{i<j} e_i e_j v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)} \quad (\text{VII.23})$$

Dans cette expression \mathfrak{L} représente les caractéristiques d'un chemin, c'est-à-dire les données de l'espèce de la particule considérée, de son point racine \mathbf{r} et de sa forme $\boldsymbol{\xi}(s)$: $\mathfrak{L} = (\alpha, \mathbf{r}, \boldsymbol{\xi})$. L'espèce intervient dans l'extension du filament puisque celui-ci a pour représentation paramétrique $\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s)$. La mesure d'intégration sur la boucle \mathfrak{L} est donc en fait une notation pour :

$$\int d\mathfrak{L} = \sum_{\alpha=1}^{n_s} \int_{x \geq 0} d\mathbf{r} \int \mathfrak{D}_x \boldsymbol{\xi} \quad (\text{VII.24})$$

où le chemin $\boldsymbol{\xi}$ doit vérifier $x + \lambda_\alpha \xi_x(s) > 0$ pour tout s , quand on incorpore la répulsion du mur dans la mesure d'intégration. Le terme à deux corps $v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)$ représente l'interaction électrostatique, tenant compte d'une éventuelle réponse de la paroi, entre filaments quantiques (i.e. à temps égaux) :

$$v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) = \int_0^1 ds v_w(\mathbf{r}_i + \lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s), \mathbf{r}_j + \lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s)) \quad (\text{VII.25})$$

Tous les effets à un corps autres que l'impénétrabilité du mur, ont été incorporés dans la fugacité effective \bar{z} , généralisation au cas quantique de celle introduite pour des particules classiques en (IV.19) :

$$\bar{z}(\mathfrak{L}) = (2S_\alpha + 1) \frac{e^{\beta\mu_\alpha}}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds [v_w - v_b](x + \lambda_\alpha \xi_x(s), x + \lambda_\alpha \xi_x(s)) \right\} \quad (\text{VII.26})$$

Le terme $\int_0^1 ds [v_w - v_b](x + \lambda_\alpha \xi_x(s), x + \lambda_\alpha \xi_x(s))$ représente l'interaction d'une particule avec son image qui pour une particule quantique se fait à temps égal. Les autres facteurs sont incorporés dans des fugacités que nous appellerons nues :

$$z_\alpha = (2S_\alpha + 1) \frac{e^{\beta\mu_\alpha}}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} \quad (\text{VII.27})$$

Comme exposé dans la section II.3.2, nous lèverons la dégénérescence sur les potentiels chimiques en imposant la condition sur les fugacités :

$$\sum_{\alpha} e_\alpha z_\alpha = 0 \quad (\text{VII.28})$$

Ainsi, dans la suite nous verrons que cette condition permettra de simplifier nos développements et nous savons qu'elle ne doit pas avoir d'incidence physique.

- ✕ La représentation (VII.23) explicite l'équivalence entre un système de particules quantiques et un système classique de boucles ayant des formes aléatoires avec une interaction coulombienne à temps égaux.

VII.3.2 Densités et corrélations de boucles. Correspondance

Pour avoir accès aux observables qui nous intéressent, densités et corrélations, définissons une densité dans l'espace des boucles, au “point” $(\alpha, \mathbf{r}, \boldsymbol{\xi})$, $\rho(\mathfrak{L})$, de manière analogue à celle dans l'espace des particules (cf. (II.1)) :

$$\rho(\mathfrak{L} = (\alpha, \mathbf{r}, \boldsymbol{\xi})) \equiv \left\langle \sum_i \delta_{\alpha_i, \alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i) \right\rangle_{\Xi} \quad (\text{VII.29})$$

et une fonction de corrélation tronquée entre boucles :

$$\rho^{(2)T}(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta_{\alpha_i, \alpha_a} \delta_{\alpha_j, \alpha_b} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_b) \delta(\boldsymbol{\xi}_i - \boldsymbol{\xi}_a) \delta(\boldsymbol{\xi}_j - \boldsymbol{\xi}_b) \right\rangle_{\Xi} - \rho(\mathfrak{L}_a) \rho(\mathfrak{L}_b) \quad (\text{VII.30})$$

les moyennes étant prises avec la fonction de partition des boucles (VII.23). Cette fonction de partition peut aussi être vue comme une fonctionnelle des fugacités $\bar{z}(\mathfrak{L})$, où l'intégration se fait ici sur les chemins. Les densités et les fonctions de corrélation peuvent alors s'exprimer comme des dérivées fonctionnelles généralisées à l'espace des boucles :

$$\rho(\mathfrak{L}) = \bar{z}(\mathfrak{L}) \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \bar{z}(\mathfrak{L})} \quad (\text{VII.31a})$$

et pour $\mathfrak{L}_a \neq \mathfrak{L}_b$:

$$\rho^{(2)T}(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) = \bar{z}(\mathfrak{L}_a) \bar{z}(\mathfrak{L}_b) \frac{\delta^2 \ln \Xi}{\delta(\bar{z}(\mathfrak{L}_a)) \delta(\bar{z}(\mathfrak{L}_b))} \quad (\text{VII.31b})$$

Ces équations sont la transposition dans l'espace des boucles des formules habituelles pouvant servir à définir les densités et corrélations pour des particules classiques (cf. [HMD86]). Dans le cas classique, ces formules sont à la base des développements en graphes de Mayer. Cette technique va ainsi, par le biais de la description en termes de boucles, pouvoir être généralisée au cas de particules quantiques (cf. [ACP94]).

Avec les définitions (II.1) et (VII.29), puis (II.2) et (VII.30), on peut vérifier les deux relations :

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \int \mathfrak{D}_{\mathbf{x}} \boldsymbol{\xi} \rho(\mathfrak{L} = (\alpha, \mathbf{r}, \boldsymbol{\xi})) \quad (\text{VII.32a})$$

et

$$\rho_{\alpha_a, \alpha_b}^{(2)T}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \int \mathfrak{D}_{\mathbf{x}_a} \boldsymbol{\xi}_a \mathfrak{D}_{\mathbf{x}_b} \boldsymbol{\xi}_b \rho^{(2)T}(\mathfrak{L}_a = (\alpha_a, \mathbf{r}_a, \boldsymbol{\xi}_a), \mathfrak{L}_b = (\alpha_b, \mathbf{r}_b, \boldsymbol{\xi}_b)) \quad (\text{VII.32b})$$

qui finissent d'exprimer la correspondance entre le système des boucles et le système des particules quantiques.

VII.3.3 Décomposition multipolaire

Les ressommations que nous avons considérées pour des particules classiques, sont réalisables quand les particules interagissent via l'interaction électrostatique $v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Dans le système des boucles, l'interaction est décrite par (VII.25). Il est donc intéressant de décomposer cette dernière suivant l'interaction classique de la manière :

$$v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) = v^{cc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + v^{cm}(\mathbf{r}_i, \mathfrak{L}_j) + v^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathbf{r}_j) + v^{mm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) \quad (\text{VII.33})$$

où $v^{cc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ est l'interaction électrostatique entre les deux points racines des deux boucles considérées et :

$$v^{cm}(\mathbf{r}_i, \mathfrak{L}_j) \equiv \int_0^1 ds \left[v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j + \lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s)) - v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \quad (\text{VII.34})$$

avec une définition symétrique pour $v^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathbf{r}_j)$ et pour le complémentaire :

$$\begin{aligned} v^{mm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) &= v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) - v^{cc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - v^{cm}(\mathbf{r}_i, \mathfrak{L}_j) - v^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathbf{r}_j) \\ &= \int_0^1 ds \left[v_w(\mathbf{r}_i + \lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s), \mathbf{r}_j + \lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s)) - v_w(\mathbf{r}_i + \lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s), \mathbf{r}_j) \right. \\ &\quad \left. - v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j + \lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s)) + v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \end{aligned} \quad (\text{VII.35})$$

On peut alors au moins formellement décomposer en série de Taylor les interactions entre les chemins autour de l'interaction entre les deux points racines :

$$v^{cm}(\mathbf{r}_i, \mathfrak{L}_j) = \int_0^1 \sum_{q=1}^{\infty} \frac{1}{q!} [\lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j}]^q v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (\text{VII.36})$$

avec une écriture symétrique pour $v^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathbf{r}_j)$ et

$$v^{mm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) = \int_0^1 ds \int_0^1 ds' \delta(s - s') \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{q'=1}^{\infty} \frac{1}{q!} \frac{1}{q'!} [\lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}]^q [\lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j}]^{q'} v_w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (\text{VII.37})$$

Avec cette décomposition, nous exhibons en fait systématiquement le comportement à grande distance $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \gg \lambda$ et de $v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)$. Les écritures (VII.36) et (VII.37) sont donc des développements multipolaires de l'interaction entre boucles. Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'à courte distance seules les fluctuations quantiques $\boldsymbol{\xi}_i$ et $\boldsymbol{\xi}_j$, avec la mesure d'intégration des intégrales de chemin, assurent la convergence des interactions, i.e. le non-effondrement des charges de signes opposés. Il faudra donc préférer les expressions (VII.34) et (VII.35) quand on considère des courtes distances.

Chapitre VIII

Profils de densité quantiques au voisinage d'une paroi simple

J.-N. Aqua and F. Cornu

Article en préparation pour PHYSICAL REVIEW E

Dans la section qui suit, nous allons tâché d'obtenir des expressions diagrammatiques des densités valables pour des fluides coulombiens quantiques au contact de parois simples ou diélectriques. Mais à partir de la section VIII.2, concernant les expressions analytiques des densités, nous nous restreindrons au cas d'une paroi simple.

VIII.1 Ressommations des divergences dans l'espace des boucles

VIII.1.1 Représentation diagrammatique

Il est possible d'appliquer la décomposition en graphes de Mayer dans le système des boucles. Un lien entre deux “points” \mathfrak{L}_i et \mathfrak{L}_j est défini comme :

$$f(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) = e^{-\beta_{ij} v_w(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)} - 1 \quad (\text{VIII.1})$$

où $\beta_{ij} = \beta e_i e_j$. Une analyse topologique [HMD86], avec les expressions (VII.23) de la grande fonction de partition et (VII.31) de la densité des boucles, permet d'exprimer cette dernière sous la forme d'une série de graphes. Nous utiliserons dans la suite la généralisation au cas quantique de la représentation (IV.27) :

$$\rho(\mathfrak{L}) = \bar{z}(\mathfrak{L}) \exp \left\{ \sum_{\mathbb{G}} \frac{1}{S_{\mathbb{G}}} \int \left[\prod_n^N d\mathfrak{L}_n \bar{z}(\mathfrak{L}_n) \right] [\prod f]_{\mathbb{G}} \right\} \quad (\text{VIII.2})$$

Dans cette expression, on doit sommer sur tous les différents diagrammes dont les points ne sont pas étiquetés, connexes, avec un point racine de “coordonnées” \mathfrak{L} et N points internes ($N = 1, \dots, \infty$), sur les coordonnées desquels il faut intégrer, contrairement à celles du point racine. De plus, grâce à la factorisation dans l'exponentielle, le point racine ne doit pas être un point d'articulation, c'est-à-dire, quand on l'élimine ainsi que les liens qui lui sont attachés, le diagramme doit rester en un seul morceau. Il peut y avoir au plus un lien f entre deux points donnés du graphe et la notation $[\prod f]_{\mathbb{G}}$ représente le produit de tous les liens du diagramme et $S_{\mathbb{G}}$ le facteur de symétrie du graphe (i.e., si on mettait des étiquettes sur les points du graphe \mathbb{G} , le nombre de permutations laissant le produit $[\prod f]_{\mathbb{G}}$ inchangé).

Les différents diagrammes ainsi générés ne sont pas tous définis dans la limite d'un volume infini, à cause de la longue portée de l'interaction coulombienne entre les particules du système et entre les particules et leurs images. Nous allons pouvoir ressommer ces deux types de pathologies en deux étapes. Pour ce faire nous séparons explicitement les comportements asymptotiques des liens, divergents séparément (dans l'esprit de [Cor96c]). Le comportement dominant d'un lien f quand la distance entre les deux points racine tend vers l'infini est :

$$\mathfrak{L}_i \text{---} \overset{f^{cc}}{\text{---}} \text{---} \mathfrak{L}_j = -\beta_{ij} v^{cc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (\text{VIII.3})$$

On définit de manière analogue :

$$\mathfrak{L}_i \text{---} \overset{f^{cm}}{\text{---}} \text{---} \mathfrak{L}_j = -\beta_{ij} v^{cm}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad \text{et} \quad \mathfrak{L}_i \text{---} \overset{f^{mc}}{\text{---}} \text{---} \mathfrak{L}_j = -\beta_{ij} v^{mc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (\text{VIII.4})$$

ainsi que :

$$\mathfrak{L}_i \text{---} \overset{f^{mm}}{\text{---}} \text{---} \mathfrak{L}_j = -\beta_{ij} v^{mm}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (\text{VIII.5})$$

Un lien f est alors fractionné sous la forme :

$$\begin{aligned} f(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) = & \left\{ f^{cc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{cm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{mm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + \frac{1}{2} [f^{cc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)]^2 \right. \\ & + f^{cc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) \cdot f^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{cc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) \cdot f^{cm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) \\ & \left. + \frac{1}{2} [f^{cm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)]^2 + \frac{1}{2} [f^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)]^2 \right\} + f_{TT}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) \quad (\text{VIII.6}) \end{aligned}$$

où (VIII.6) sert en fait de définition à f_{TT} . Dans les diagrammes intervenant dans l'expression de la densité (VIII.2) les points sont liés entre eux par au plus un lien f . Mais nous introduisons arbitrairement dans la décomposition (VIII.6) des liens doubles entre deux points (du type $\frac{1}{2} [f^{cc}]^2$, $f^{cc} \cdot f^{mc}$ etc). Ceci n'est pas contradictoire puisque la sommation de tous les liens possibles redonne bien un lien f par construction, et un seul. Ces liens doubles seront en fait utiles pour exhiber simplement quels seront les diagrammes dominants dans la suite.

VIII.1.2 Ressomation des anneaux

Nous allons tout d'abord ressommer un premier type de diagrammes, que nous appellerons anneaux de Coulomb. Un anneau attaché à un point \mathfrak{L}_0 (cf. figure VIII.1) est un diagramme avec

- soit un point interne \mathfrak{L}_1 attaché à \mathfrak{L}_0 par un lien de type $\frac{1}{2} [f^{cc}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_1)]^2$ ou $f^{cc}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_1) \cdot f^{mc}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_1)$ ou enfin $\frac{1}{2} [f^{mc}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_1)]^2$,
- soit au moins deux points internes \mathfrak{L}_1 et \mathfrak{L}_2 , liés entre eux par une chaîne, de longueur quelconque, de liens f^{cc} , et liés à \mathfrak{L}_0 par un lien $f^{cc}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_i)$ ou $f^{mc}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_i)$ pour $i \in \{1, 2\}$.

Nous considérons ici plus particulièrement les chaînes construites par des liens f^{cc} car par construction (cf. (VIII.3)), ceux-ci ne dépendent plus de la forme des boucles. Nous pourrons ainsi nous ramener aux calculs classiques.

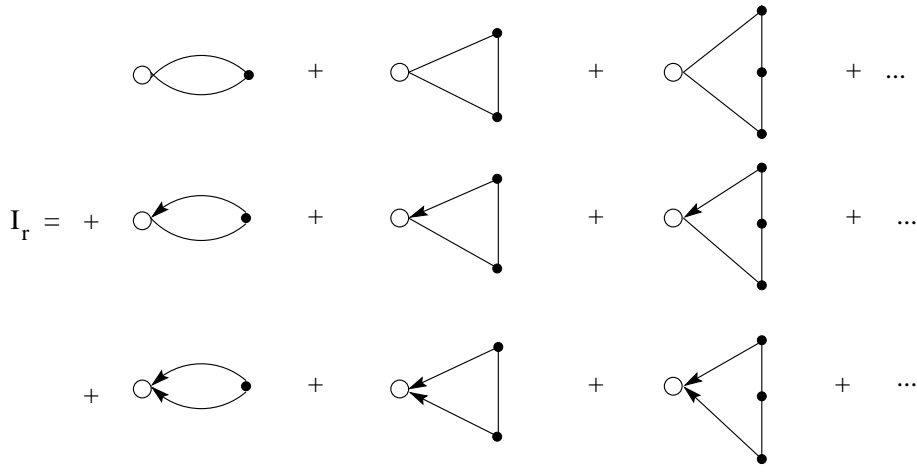


Figure VIII.1: Somme I_r de tous les anneaux attachés au point racine (blanc). Le poids des points internes (noirs) est \bar{z} ; les traits simples désignent des liens f^{cc} et les traits avec flèche, un lien f^{mc} .

La valeur I_r de la somme de tous les anneaux attachés à un point \mathfrak{L} est :

$$I_r(\mathfrak{L}) = -\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [\phi_1 - v_w](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s')) \quad (\text{VIII.7})$$

où le potentiel ressommé ϕ_1 est défini comme suit (cf. figure VIII.2) : $\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la somme de toutes les chaînes de liens f^{cc} de longueur quelconque entre deux points racines de coordonnées \mathbf{r} et \mathbf{r}' , d'espèce α et α' , avec des points internes de poids \bar{z} . Par définition :

$$-\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathfrak{L} \text{---} \text{---} \mathfrak{L}' + \mathfrak{L} \text{---} \text{---} \text{---} \mathfrak{L}' + \mathfrak{L} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \mathfrak{L}' + \dots$$

Figure VIII.2: Potentiel ressommé ϕ_1 .

$$-\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') + \sum_{N=1}^{\infty} \int \prod_{i=1}^N [d\mathfrak{L}_i \bar{z}(\mathfrak{L}_i)] f^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}_1) f^{cc}(\mathfrak{L}_1, \mathfrak{L}_2) \dots f^{cc}(\mathfrak{L}_N, \mathfrak{L}') \quad (\text{VIII.8})$$

On en déduit la relation intégrale vérifiée par ϕ_1 :

$$\phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \beta \sum_{\alpha} e_\alpha^2 \int d\mathbf{r}'' \left(\int \mathfrak{D}_{\mathbf{x}''} \boldsymbol{\xi}'' \bar{z}_\alpha(\mathbf{r}'', \boldsymbol{\xi}'') \right) v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \phi_1(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (\text{VIII.9})$$

Cette relation est l'analogie de l'équation (IV.32) du cas classique, avec l'intégration supplémentaire sur les chemins des fugacités effectives (qui se factorise néanmoins dans la ressommation des liens à deux corps du type f^{cc}). La somme d'un nombre quelconque d'anneaux attachés à un point \mathfrak{L} est alors $\exp[I_r(\mathfrak{L})]$.



Figure VIII.3: Exemples de chaînes de point de Coulomb avant la deuxième resommation. Les poids sont $\bar{z}^{[1]}$ et pour l'anneau, il faut considérer la règle d'exclusion \mathcal{R} .

Munis de ces définitions, nous décidons alors de resommer systématiquement tous les diagrammes en anneaux. C'est-à-dire, dans la série infinie de diagrammes (VIII.2), on resomme tous les diagrammes qui ne diffèrent que par des anneaux attachés à certains points (cf. IV.3.1). Cela revient “presque” à remplacer les poids $\bar{z}(\mathcal{L})$ des boucles \mathcal{L} par un nouveau poids $\bar{z}^{[1]}(\mathcal{L})$:

$$\bar{z}^{[1]}(\mathcal{L}) = \bar{z}(\mathcal{L}) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [\phi_1 - v_w](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s')) \right\} \quad (\text{VIII.10})$$

et à considérer les mêmes liens f^{cc} , f^{cm} ... entre les points. Le “presque” signifie qu'il faut exclure certains diagrammes construits avec ce nouveau poids $\bar{z}^{[1]}$ pour éviter de compter deux fois certaines contributions (il est logique d'avoir à considérer moins de diagrammes avec les nouveaux poids puisque chaque $\bar{z}^{[1]}$ remplace une somme, infinie, de diagrammes). Cette règle \mathcal{R} impose que si une partie d'un diagramme est un anneau \mathcal{A}_0 , attaché à un point \mathcal{L}_0 , avec des poids internes $\bar{z}^{[1]}$, on doit retrancher à cet anneau le même anneau avec des poids \bar{z} pour ses points internes : en effet, cette dernière contribution, présente dans l'anneau \mathcal{A}_0 avec des poids $\bar{z}^{[1]}$, est en fait déjà comptabilisée dans le poids $\bar{z}^{[1]}$ du point \mathcal{L}_0 .

L'intérêt de cette première resommation est, comme dans le cas classique, d'introduire systématiquement l'effet d'écran sur l'interaction d'une particule avec son image et techniquement parlant, à traiter ainsi le problème lié à la longue portée de cette interaction. Néanmoins nous pourrions voir que cet effet d'écran est beaucoup moins efficace dans le cas de particules quantiques.

VIII.1.3 Resommation des chaînes

Dans le même esprit que pour la deuxième resommation du cas classique, nous décidons alors de resommer les chaînes de liens f^{cc} . Pour cela, définissons les points de Coulomb. Les liens que l'on considère sont du type f^{cc} , f^{cm} , f^{mc} etc. On prend comme convention de mettre un sigle — dans un lien pour remplacer un sigle c ou m de manière indifférente. Ainsi f^{-c} désigne à la fois f^{cc} et f^{mc} . On appelle point de Coulomb un point \mathcal{L}_0 qui n'est relié qu'à deux autres points \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 (pouvant être un seul et même point) par des liens $f^{-c}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_0)$, $f^{-c}(\mathcal{L}_0, \mathcal{L}_2)$. On décide alors de resommer toutes les chaînes de longueur quelconque de points de Coulomb (cf. figure VIII.3).

Cette deuxième resommation a deux effets. D'abord sur le poids des points. Les anneaux de Coulomb (avec des poids $\bar{z}^{[1]}$ et la règle d'exclusion \mathcal{R}) sont en effet des chaînes, fermées, de points de Coulomb. Cette deuxième resommation transforme à nouveau les poids des points des diagrammes en un nouveau poids resommé $\bar{z}^{[2]}$:

$$\bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}) = \bar{z}^{[1]}(\mathcal{L}) e^{-\frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [(\phi_2 - v_w) - (\phi_1 - v_w)](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s'))} \quad (\text{VIII.11})$$

qui est donné par une formule similaire à celle concernant le poids de la première resommation (VIII.10), avec une soustraction supplémentaire dans l'argument de l'exponentielle due à la règle d'exclusion \mathcal{R} . Dans cette expression, ϕ_2 est l'analogue de ϕ_1 défini précédemment et satisfait donc l'équation (VIII.9) en changeant \bar{z} en $\bar{z}^{[1]}$. Enfin, avec les définitions (VII.26) de \bar{z} , (VIII.10) de $\bar{z}^{[1]}$ et (VIII.11) de $\bar{z}^{[2]}$, nous déduisons l'expression :

$$\begin{aligned} \bar{z}^{[j]}(\mathfrak{L}) = z_\alpha \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [\phi_j - v_b](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s')) \right\} \\ \exp \left\{ \frac{1}{2} \beta e_\alpha^2 \int_0^1 ds \int_0^1 ds' [1 - \delta(s - s')] [v_w - v_b](\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s')) \right\} \end{aligned} \quad (\text{VIII.12})$$

Cette formule explicite le type d'écran qu'un système quantique peut présenter à l'interaction d'une particule avec son image : les poids resommés tendent vers leurs valeurs en volume seulement algébriquement, en $1/x^3$. En effet, en effectuant un développement de Taylor pour $x \gg \lambda$ de $v_w - v_b$, grâce à la propriété :

$$\int_0^1 ds' \int_0^1 ds [1 - \delta(s - s')] f(s) = 0 \quad \text{pour toute fonction } f \quad (\text{VIII.13})$$

on déduit que la contribution de $v_w - v_b$ tend comme $1/x^3$ vers zéro pour x grand. Comme nous le vérifierons sur les expressions à faible dégénérescence et faible couplage, on s'attend à ce que la contribution de $[\phi_j - v_b]$ tendent exponentiellement vite vers sa valeur en volume et ainsi $\bar{z}^{[j]}$ présente un comportement algébrique en $1/x^3$ loin de la paroi.

Le second effet de la somme systématique de toutes les chaînes de points de Coulomb, est de modifier aussi les liens effectifs entre les points. Ainsi, par exemple, quand deux points \mathfrak{L}_1 et \mathfrak{L}_2 sont liés par un lien f^{cc} , on décide de resommer tous les diagrammes en chaînes de liens f^{cc} avec des poids $\bar{z}^{[1]}$. Par définition (cf. figure VIII.2), à la fin de cette resommation, les deux points \mathfrak{L}_1 et \mathfrak{L}_2 seront joints par $-\beta e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} \phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Ainsi, après la deuxième resommation, les points des diagrammes à considérer seront liés par des liens :

$$F^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{VIII.14a})$$

$$F^{mc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \int_0^1 ds [\phi_2(\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r}') - \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (\text{VIII.14b})$$

$$F^{cm}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \int_0^1 ds [\phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \lambda_{\alpha'} \boldsymbol{\xi}'(s)) - \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (\text{VIII.14c})$$

$$\frac{1}{2} [F^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}')]^2, \quad \frac{1}{2} [F^{mc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}')]^2, \quad \frac{1}{2} [F^{cm}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}')]^2 \quad (\text{VIII.14d})$$

$$F^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') \cdot F^{mc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') \quad , \quad F^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') \cdot F^{cm}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') \quad (\text{VIII.14e})$$

$$\begin{aligned} F_{\text{RT}} = e^{F^{cc} + F^{mc} + F^{cm} + F^{mm}} - 1 - F^{cc} - F^{cm} \\ - \frac{1}{2} [F^{cc}]^2 - \frac{1}{2} [F^{cm}]^2 - \frac{1}{2} [F^{mc}]^2 - F^{cc} \cdot F^{cm} - F^{cc} \cdot F^{mc} \end{aligned} \quad (\text{VIII.14f})$$

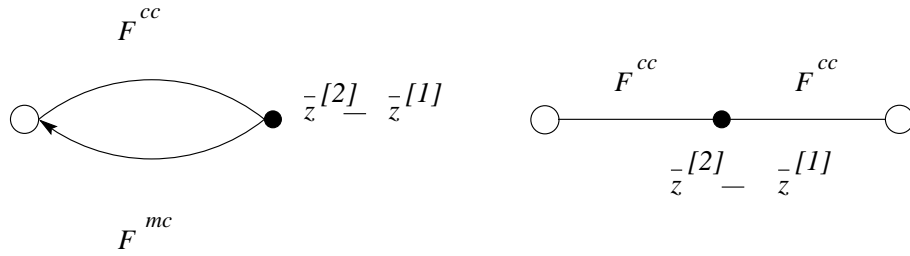


Figure VIII.4: Illustration de la règle d'exclusion \mathcal{R}' . Les deux points internes de ces deux diagrammes sont des points de Coulomb après la deuxième resommation et portent donc un poids $\bar{z}^{[2]} - \bar{z}^{[1]}$.

où nous avons noté F^{mm} une partie du lien F_{RT} :

$$F^{\text{mm}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') = \int_0^1 ds \left[\phi_2(\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}_i(s), \mathbf{r}' + \lambda_{\alpha'} \boldsymbol{\xi}'(s)) - \phi_2(\mathbf{r} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r}') \right. \\ \left. - \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \lambda_{\alpha'} \boldsymbol{\xi}'(s)) + \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \quad (\text{VIII.15})$$

Enfin, pour éviter le double comptage, il faut imposer une nouvelle règle d'exclusion. On peut définir la notion de point de Coulomb avec les nouveaux liens F de manière analogue à la définition précédente. Un point de Coulomb après la deuxième resommation est donc un point \mathcal{L}_0 lié uniquement à deux points \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 (éventuellement confondus) par des liens $F^{\text{c}}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_0), F^{\text{c}}(\mathcal{L}_0, \mathcal{L}_2)$ (cf. figure VIII.4). La nouvelle règle d'exclusion \mathcal{R}' impose que le poids d'un point de Coulomb est $\bar{z}^{[2]} - \bar{z}^{[1]}$.

À ce niveau, la densité de boucles $\rho(\mathcal{L})$ est donnée par une expression similaire à (VIII.2) où les poids à considérer sont $\bar{z}^{[2]}$, sauf pour les points de Coulomb qui sont pondérés par $\bar{z}^{[2]} - \bar{z}^{[1]}$, et les liens entre les points sont les liens F définis en (VIII.14). Ainsi, on peut écrire l'analogue quantique de (IV.40) pour la densité d'une boucle \mathcal{L} :

$$\rho(\mathcal{L}) = \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}) \exp \left\{ \int d\mathcal{L}' \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') \left[F^{\text{cc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') + F^{\text{mc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') + F^{\text{cm}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} [F^{\text{cm}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')]^2 + F^{\text{cc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \cdot F^{\text{cm}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') + F_{\text{RT}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \right] \right. \\ \left. + \int d\mathcal{L}' [\bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') - \bar{z}^{[1]}(\mathcal{L}')] \left[\frac{1}{2} [F^{\text{cc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')]^2 + \frac{1}{2} [F^{\text{mc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')]^2 \right. \right. \\ \left. \left. + F^{\text{cc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \cdot F^{\text{mc}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \right] + \dots \right\} \quad (\text{VIII.16})$$

où nous n'avons écrit que les diagrammes avec un seul point interne, les autres étant compris dans les points de suspension.

- ✗ Au bout de ces deux resommations, les densités sont exprimées en terme de graphes rendus convergents dans la limite thermodynamique (cf. [Cor96b]). L'expression (VIII.16) peut alors être utile pour obtenir le développement de la densité dans le cadre des plasmas faiblement couplés ($\Gamma = \beta e^2/a \ll 1$) et faiblement dégénérés ($\lambda/a \ll 1$) comme nous allons le voir dans les prochaines sections.

VIII.2 Limites de faible couplage et de faible dégénérescence

À partir de ce point, nous nous limiterons au cas d'une paroi simple, $\epsilon_w = 1$ où il n'y a pas d'image induite sur la paroi. Nous laisserons pour les perspectives les nouvelles considérations liées au traitement des images en mécanique quantique.

Dans les systèmes que l'on va considérer, les quantités λ/a et Γ sont supposées petites : cette propriété va nous permettre d'obtenir les densités en puissances de petits paramètres. Nous allons voir que dans nos expressions s'introduisent naturellement les puissances de $\kappa_D \lambda = \Gamma^{1/2}(\lambda/a)$ et $\Gamma^{3/2}$ et c'est donc au premier ordre en ces deux paramètres que nous allons travailler dans la suite. Cela supposera que l'on puisse négliger les termes d'ordre $(\kappa_D \lambda)^2$, $\Gamma^{3/2} \kappa_D \lambda$, Γ^3 et $(\lambda/a)^3$ qui s'introduiront. Nous noterons de manière générale $\mathcal{O}(\eta^2) = \mathcal{O}((\lambda/a)^3, (\kappa_D \lambda)^2, \Gamma^{3/2} \kappa_D \lambda, \Gamma^3)$ qui est aussi d'ordre $\mathcal{O}((\lambda/a)^3, (\lambda/a)^2 \Gamma, (\lambda/a) \Gamma^2, \Gamma^3)$.

Les régimes physiques où les termes d'ordre $\mathcal{O}(\eta^2)$ sont effectivement négligeables devant $\kappa_D \lambda$ ou $\Gamma^{3/2}$ sont tels que $\lambda/a \ll 1$, $\Gamma \ll 1$ et :

$$\left(\frac{\lambda}{a}\right)^6 \ll \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{VIII.17})$$

Si on souhaite que les termes $\mathcal{O}(\eta^2)$ soient effectivement négligeables devant $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$, il faut faire l'hypothèse un peu plus restrictive :

$$(\lambda/a)^3 \ll \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{VIII.18})$$

Par contre, nous n'aurons rien à supposer sur l'ordre relatif de $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$.

VIII.2.1 Ressomation des anneaux

Le potentiel ressommé ϕ_1 est d'après (VIII.9) solution de l'équation aux dérivées partielles, pour $x' > 0$, du type :

$$\Delta_{\mathbf{r}} \phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \bar{\kappa}_1^2(x) \phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{pour } x > 0 \quad (\text{VIII.19a})$$

$$\Delta_{\mathbf{r}} \phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad \text{pour } x < 0 \quad (\text{VIII.19b})$$

où maintenant :

$$\bar{\kappa}_1^2(x) \equiv 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \int \mathfrak{D}_{\mathbf{x}} \xi \bar{z}(\mathfrak{L}) \quad (\text{VIII.20})$$

Les conditions aux limites sur ϕ_1 sont obtenues d'après celles sur $v_w = v_b$ dans le cas d'une paroi simple et la relation intégrale (VIII.9) :

$$\phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi_1}{\partial x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad \text{continues en } x = 0 \quad (\text{VIII.21})$$

Dans le cas d'une paroi simple, la fugacité effective (VII.26) se réduit à la fugacité nue, indépendante du chemin :

$$\bar{z}(\mathfrak{L}) = z_{\alpha} \quad (\text{VIII.22})$$

On en déduit, d'après la mesure de l'intégration fonctionnelle (VII.19), la forme de la fonction $\bar{\kappa}_1^2$:

$$\bar{\kappa}_1^2(x) = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} \left[1 - e^{-\frac{2x^2}{\lambda_{\alpha}^2}} \right] \quad (\text{VIII.23})$$

La valeur au sein du fluide de cette quantité est $\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{\kappa}_1^2(x) = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha}$ et nous posons :

$$\kappa_1^2 \equiv 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{\alpha} \equiv \frac{1}{2} \kappa_1 \beta e_{\alpha}^2 \quad (\text{VIII.24})$$

Comme dans nos développements $z_{\alpha} = \mathcal{O}(1/a^3)$ on déduit que $\varepsilon_{\alpha} = \mathcal{O}(\Gamma^{3/2}) \ll 1$ est un des petits paramètres du problème. La transformée de Fourier de ϕ_1 le long de la paroi est solution de l'équation différentielle adimensionnée :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - (1 + \mathbf{q}^2) + \frac{\sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} e^{-2\tilde{x}^2/(\kappa_1 \lambda_{\alpha})^2}}{\sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha}} \right\} \tilde{\phi}_1(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q}) = -4\pi\delta(\tilde{x} - \tilde{x}') \quad \text{pour } \tilde{x} = \kappa_1 x > 0 \quad (\text{VIII.25})$$

où $\mathbf{q} = \mathbf{l}/\kappa_1$ où \mathbf{l} est le vecteur de la transformée de Fourier et $\tilde{\phi}_1 = \kappa_1^{-1} \phi_1$. Cette équation est similaire à celles rencontrées pour les potentiels ressommés classiques, c'est-à-dire du type Schrödinger à une dimension (cf. IV.47a). L'analogue de la fonction potentiel U_j est ici une superposition de fonctions gaussiennes. Leurs variations relatives sont importantes mais elles s'effectuent sur des échelles petites devant κ_1^{-1} . En effet, ces fonctions tendent vers zéro sur l'échelle caractéristique de la longueur d'onde thermique de de Broglie, $\lambda = \mathcal{O}(\lambda_{\alpha})$, qui vérifie $\kappa_1 \lambda \ll 1$. De plus, ces fonctions gaussiennes restent bornées dans tout l'espace $x \geq 0$. Nous pouvons donc trouver des solutions à l'équation (VIII.25) sous la forme (IV.75) et (IV.78). La condition $\kappa_1 \lambda \ll 1$ assure que la série formelle (IV.78) est une série en puissance du petit paramètre $\kappa_1 \lambda$. C'est donc bien ce petit paramètre qui s'introduit naturellement dans nos développements. La décroissance gaussienne de la fonction potentiel assure quant à elle la convergence de ce développement (qui était déjà valide dans le cas d'une fonction potentiel ne décroissant qu'en $1/x$ à l'infini). Nous montrons ainsi par exemple que la solution de l'équation homogène associée à (VIII.25), qui tend vers zéro à l'infini, est donnée à une constante multiplicative près, par $e^{-\sqrt{1+\mathbf{q}^2}x} + \mathcal{O}(\kappa_1 \lambda)$. Nous pouvons alors construire une solution particulière de la forme (IV.64) et avec les conditions aux limites (VIII.21) nous trouvons au plus bas ordre, une solution similaire au potentiel ϕ_1 du cas classique :

$$\phi_1(x, x', \mathbf{q}) = \frac{1}{\kappa_1} \left[\tilde{\phi}_b(\kappa_1 |x - x'|; \mathbf{q}) + \tilde{h}_{\text{HW}}^+(\kappa_1(x + x'); \mathbf{q}) \right] + \frac{1}{\kappa_1} \mathcal{O}(\kappa_1 \lambda) \quad (\text{VIII.26})$$

On trouve ainsi que la constante d'intégration en facteur de la solution homogène \tilde{h}_{HW}^+ est égale à celle du cas classique en considérant $b = 0$ et $\Delta = 0$: $Z(\mathbf{q}; b = 0, \Delta = 0) = 1$. Les effets quantiques se manifestent pour ce premier potentiel ressommé à des ordres plus élevés.

Dans la limite des plasmas faiblement couplés et faiblement dégénérés nous pouvons donc obtenir une formulation explicite pour le potentiel ressommé ϕ_1 sous la forme d'un développement en les petits paramètres du problème. Nous allons voir qu'il en est de même pour le deuxième potentiel ressommé ϕ_2 . Pour avoir accès à cette fonction, nous devons calculer le nouveau poids $\bar{z}^{[1]}$ et donc la différence $[\phi_1 - v_b](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Celle-ci peut s'exprimer

comme la somme des chaînes de liens f^{cc} avec au moins un point interne : la présence du volume d'intégration $d\mathbf{r}''$ de ce point doit assurer la convergence quand $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ de $[\phi_1 - v_b](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Nous pouvons donc effectuer alors un développement de Taylor de cette différence :

$$[\phi_1 - v_b](\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s), \mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s')) = [\phi_1 - v_b](\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \kappa_1 \mathcal{O}(\kappa_1 \lambda) \quad (\text{VIII.27})$$

Le premier poids ressommé $\bar{z}^{[1]}$ peut ainsi se développer sous la forme, pour $x > 0$:

$$\bar{z}^{[1]}(\mathcal{L}) = z_\alpha e^{-\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 [\phi_1 - v_b](\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \mathcal{O}(\varepsilon, \kappa_1 \lambda)} \quad (\text{VIII.28})$$

Avec cette expression de la fugacité $\bar{z}^{[1]}$, il est possible d'étudier l'équation différentielle satisfaite par ϕ_2 .

VIII.2.2 Ressommation des chaînes

L'obtention du potentiel ressommé ϕ_2 est semblable à celle de ϕ_1 , avec des corrections supplémentaires d'ordre ε dues aux énergies de plongement $\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 [\phi_1 - v_b]$ intervenant dans les poids $\bar{z}^{[1]}$. Les termes en $\mathcal{O}(\kappa_1 \lambda)$ dans (VIII.27) font intervenir après intégration sur $\mathfrak{D}_x \boldsymbol{\xi}$, des variances des chemins. Celles-ci tendent de manière gaussienne vers leurs valeurs en volume et ne perturberont pas la résolution de l'équation différentielle pour ϕ_2 . Nous trouvons finalement :

$$\phi_2(x, x', \mathbf{q}) = \frac{1}{\kappa_2} \left[\tilde{\phi}_b(\kappa_2 |x - x'|; \mathbf{q}) + \tilde{h}_{\text{HW}}^+(\kappa_2(x + x'); \mathbf{q}) \right] + \frac{1}{\kappa_2} \mathcal{O}(\kappa_2 \lambda, \varepsilon) \quad (\text{VIII.29})$$

pour x et $x' > 0$, en ayant posé

$$\kappa_2 = \left(4\pi\beta \sum_{\alpha} e_\alpha^2 z_\alpha [1 + \varepsilon_\alpha + \mathcal{O}(\varepsilon \kappa_2 \lambda)] \right)^{1/2} \quad (\text{VIII.30})$$

Dans le poids $\bar{z}^{[2]}$, va intervenir la différence $\phi_2 - v_b$ dont nous effectuons un développement de Taylor, analogue à celui effectué pour ϕ_1 . À la fin de la deuxième ressommation, les nouveaux poids à considérer s'expriment alors au plus bas ordre en ε et $\kappa_2 \lambda$ par :

$$\bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}) = z_\alpha e^{-\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 [\phi_2 - v_b](\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \mathcal{O}(\varepsilon, \kappa_2 \lambda)} \quad \text{pour } x > 0 \quad (\text{VIII.31})$$

Avec l'expression (VIII.29) de ϕ_2 nous obtenons explicitement :

$$\bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}) = z_\alpha \left\{ 1 + \varepsilon_\alpha [1 - \bar{L}^Q(\kappa_2 x; \Delta = 0)] + \mathcal{O}(\varepsilon^2, \varepsilon, \kappa_2 \lambda) \right\} \quad (\text{VIII.32})$$

avec $\bar{L}^Q(\tilde{x}; \Delta) = \bar{L}(\tilde{x}; \tilde{b} = 0, \Delta)$ défini en (IV.133) et :

$$\bar{L}^Q(u; \Delta = 0) = \int_1^\infty dt \frac{e^{-2tu}}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \quad (\text{VIII.33})$$

$$= e^{-2u} \left[\frac{1}{2u} + \frac{1}{u^2} + \frac{1}{2u^3} \right] - \frac{1}{u} K_2(2u) \quad (\text{VIII.34})$$

où K_2 est une fonction de Bessel.

- ✕ Arrivés à ce point nous avons obtenu les expressions des densités en termes de graphes convergents ainsi que les éléments (poids et liens) de ces graphes, dans la limite de faible dégénérescence et de faible couplage, en puissance des deux petits paramètres $\kappa \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$. Il nous reste alors à analyser quels sont les diagrammes qui vont contribuer aux premiers ordres dans ces deux petits paramètres.

VIII.3 Expression des profils de densité

VIII.3.1 Ordres de grandeur des différents diagrammes

Lien F^{cc}

Analysons l'ordre de grandeur de la contribution $\mathfrak{L} \text{---} \bullet \xrightarrow{F^{cc}} \bar{z}^{[2]}(\mathfrak{L}')$, d'une seule liaison F^{cc} , qui vaut :

$$-\beta e_\alpha \sum_\gamma e_\gamma \int d\mathbf{r}' \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\int \mathfrak{D}\xi' \bar{z}^{[2]}(\mathfrak{L}') \right) \quad (\text{VIII.35})$$

Avec les expressions (VIII.32) de $\bar{z}^{[2]}$ et (VII.19) de la mesure d'intégration, elle se réécrit :

$$-\beta e_\alpha \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \int d\mathbf{r}' \phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[1 - e^{-2x'^2/\lambda_\gamma^2} \right] \left[1 + \mathcal{O}_\gamma(\varepsilon) \right] \quad (\text{VIII.36})$$

A priori, comme la fonction ϕ_2 décroît exponentiellement vite sur l'échelle κ_2^{-1} et vu qu'on peut écrire :

$$\phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \kappa_2 \tilde{\phi}_2^{(0)}(\kappa_2 \mathbf{r}, \kappa_2 \mathbf{r}') \quad (\text{VIII.37})$$

la mesure d'intégration apporte un ordre de grandeur $(\kappa_2^{-1})^3$. Dans l'équation (VIII.36), quand on développe le produit des deux crochets, le produit des 1 donne ainsi une contribution d'ordre $\mathcal{O}(1)$. C'est ici qu'intervient de manière cruciale la condition sur les fugacités $\sum_\gamma e_\gamma z_\gamma = 0$, puisqu'elle élimine en fait purement et simplement cette contribution. Si nous n'avions pas cette condition, une infinité de diagrammes (notamment en étoile) contribueraient à l'ordre le plus bas dans les profils de densité. Les résultats finals doivent être les mêmes après sommation, que cette condition sur les fugacités soit réalisée ou non, mais cette condition permet de n'avoir à considérer qu'un nombre fini de diagrammes aux ordres voulus.

Ensuite, l'intégrale faisant intervenir le produit de $e^{-2x'^2/\lambda_\gamma^2}$ par 1 va chuter d'un ordre de grandeur par rapport à l'analyse précédente, pour une autre raison (on ne peut pas lui appliquer la condition sur les fugacités : en effet la quantité $\sum_\gamma e_\gamma z_\gamma$ ne se factorise plus puisque les longueurs λ_γ font encore intervenir l'espèce γ). Le terme gaussien $e^{-2x'^2/\lambda_\gamma^2}$ fait converger les intégrales dans lesquelles il est présent, sur l'échelle caractéristique λ_γ et non pas κ_2^{-1} . La contribution correspondante se trouve ainsi être d'ordre de grandeur $\mathcal{O}(\kappa_2 \lambda)$.

Finalement, on trouve que la contribution totale d'un diagramme avec un lien F^{cc} est a priori d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon, \kappa_2 \lambda)$. De plus, à cet ordre, la condition $\sum_\gamma e_\gamma z_\gamma$ assure que seule intervient l'expression de ϕ_2 au plus bas ordre (VIII.29).

Lien F^{mc}

Nous pouvons écrire pour le lien F^{mc} un développement de Taylor analogue de (VII.36) :

$$F^{mc}(\mathfrak{L}_1, \mathfrak{L}_2) = \int_0^1 ds \sum_{q=1}^{\infty} \frac{1}{q!} [\lambda_1 \xi_1(s) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1}]^q F^{cc}(\mathfrak{L}_1, \mathfrak{L}_2) \quad (\text{VIII.38})$$

Le lien F^{cc} varie sur l'échelle caractéristique κ_2^{-1} et ce sera donc l'ordre de grandeur des variations des termes en gradients. On en déduit qu'un lien F^{mc} est d'un ordre de grandeur

$\kappa_2\lambda$ par rapport à celui d'un lien F^{cc} basé uniquement sur une analyse d'échelle, i.e. sans tenir compte de la condition $\sum_\gamma e_\gamma z_\gamma = 0$. Dans certains cas, la condition sur les fugacités ne peut pas s'appliquer car les longueurs d'onde λ_γ introduisent une nouvelle dépendance en l'espèce γ .

Pour le diagramme $\bigcirc \xleftarrow{F^{mc}} \bullet \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}')$, on peut néanmoins factoriser l'écriture en développement de Taylor et sa contribution est :

$$\mathcal{L}_1 \bigcirc \xleftarrow{F^{mc}} \bullet \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}_2) = \int_0^1 ds \sum_{q=1}^{\infty} [\lambda_1 \xi_1(s) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1}]^q \left(\mathcal{L}_1 \bigcirc \xrightarrow{F^{cc}} \bullet \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}_2) \right) \quad (\text{VIII.39})$$

Avec le résultat de l'analyse du diagramme avec un lien F^{cc} , on en déduit que l'ordre de grandeur de (VIII.39) est au moins $(\kappa_2\lambda)^2$ ou $\varepsilon \cdot \kappa_2\lambda$.

Pour le diagramme $\mathcal{L}_1 \bigcirc \xrightarrow{F^{cm}} \bullet \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}_2)$, on ne peut pas procéder de la même façon car les termes $\lambda_\gamma \xi \cdot \nabla$ sur le point interne changent la structure du diagramme et ne peuvent se factoriser. Comme la fonction ϕ_2 est d'échelle caractéristique κ_2^{-1} , l'ordre le plus bas en $\kappa_2\lambda$ d'un tel diagramme est donné par :

$$-\beta e_{\alpha_1} \sum_{\gamma} e_\gamma z_\gamma \lambda_\gamma \int d\mathbf{r}_2 \int_0^1 ds \int \mathcal{D}_x \xi_2 \xi_2(s) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{VIII.40})$$

où ϕ_2 a la structure donnée avant. Or nous savons que, pour un chemin concernant une particule d'espèce γ , l'étendue moyenne selon x des chemins, $\int_0^1 ds \int \mathcal{D}_x \xi_x \xi_x(s)$, décroît gaussiennement vite vers zéro (cf. (VII.20)). Elle fait donc converger l'intégration sur x_2 de (VIII.40) sur l'échelle λ_2 (comme c'était le cas pour une partie de la mesure $\int \mathcal{D}_x \xi_x$ pour le diagramme F^{cc}). Comme le gradient de ϕ_2 apporte à nouveau un facteur κ_2 , on en déduit que la contribution de ce diagramme est a priori d'ordre $\mathcal{O}((\kappa_2\lambda)^2)$.

Lien F_{RT}

Pour analyser l'ordre de grandeur d'un diagramme $\bigcirc \xrightarrow{F_{RT}} \bullet \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}')$, on peut utiliser une décomposition du type (IV.111) où l'intégration sur la coordonnée du point interne est décomposée en deux : une première partie concerne les "petites" échelles λ et βe^2 et la deuxième l'échelle κ_2^{-1} . Pour la contribution des courtes distances (la convergence étant assurée par la mesure de l'intégrale fonctionnelle), les fonctions à considérer varient typiquement sur βe^2 et λ . L'analyse des ordres de grandeur donne alors pour l'intégration sur ces courtes distances des termes d'ordre $(\beta e^2)^i \lambda^j / a^3$, où $i + j = 3$ est le nombre de variables spatiales. Pour les grandes distances, le comportement asymptotique de F_{RT} contribue aux mêmes ordres. On trouve finalement que l'ordre de grandeur de $\int d\mathcal{L}' \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') F_{RT}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')$ est $\mathcal{O}((\lambda/a)^3, (\lambda/a)^2 \Gamma, (\lambda/a) \Gamma^2, \Gamma^3) = \mathcal{O}(\eta^2)$. Notons que des termes d'ordre $(\lambda/a)^3$ s'introduisent par l'intermédiaire de ce diagramme. Ils sont du même ordre de grandeur que certaines contributions dues aux effets d'échange des statistiques quantiques et qui ont dès le début été négligées.

Liens multiples

La présence d'un lien F^{cc} supplémentaire entre deux points apporte a priori un facteur $\mathcal{O}(\varepsilon)$ supplémentaire. Nous en déduisons qu'a priori $\int d\mathcal{L}' \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') [F^{cc}]^2 = \mathcal{O}(\varepsilon)$. Le remplacement d'un lien F^{cc} par un lien F^{mc} ne peut qu'apporter un facteur $\kappa_2\lambda$ supplémentaire et en tenant compte du facteur $\kappa_2\lambda$ venant de la mesure de l'étendue spatiale ξ_x du point interne, pour un moment impair de ξ_x , on obtient :

$$\int d\mathcal{L}' \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') \left[\frac{1}{2} [F^{mc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')]^2 + F^{cc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \cdot F^{mc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \right] = \mathcal{O}(\varepsilon(\kappa_2\lambda)^2) \quad (\text{VIII.41})$$

Enfin, d'après les expressions (VIII.32) de $\bar{z}^{[2]}$ et (VIII.28) de $\bar{z}^{[1]}$: $\bar{z}^{[2]} - \bar{z}^{[1]} = \mathcal{O}(z\varepsilon)$. On vérifie ainsi :

$$\begin{aligned} \int d\mathcal{L}' [\bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') - \bar{z}^{[1]}(\mathcal{L}')] & \left[\frac{1}{2} [F^{cc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')]^2 + \frac{1}{2} [F^{mc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}')]^2 \right. \\ & \left. + F^{cc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \cdot F^{mc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \right] = \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{VIII.42}) \end{aligned}$$

Premier ordre

Les considérations précédentes montrent que les diagrammes avec un point interne dans l'expression de $\rho(\mathcal{L})$ sont au moins d'ordre $\kappa_2\lambda$ ou ε . On pourrait montrer que les diagrammes avec plus de points internes contribuent à des ordres supérieurs (cf. [Cor96c]). En résumé, *aux ordres ε et $\kappa_2\lambda$* , les seuls diagrammes qui compteront pour la densité de boucle sont :

$$\rho(\mathcal{L}) = \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}) \left[1 + \mathcal{L} \text{---} \overset{F^{cc}}{\bullet} \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') + \mathcal{O}(\eta^2) \right] \quad (\text{VIII.43})$$

VIII.3.2 Densité de boucles

Dans l'expression de la densité de boucle (VIII.43), la fugacité resommée $\bar{z}^{[2]}$ que l'on a à considérée est donnée par (VIII.32). Le diagramme avec un lien F^{cc} s'exprime lui comme :

$$\begin{aligned} \int d\mathcal{L}' F^{cc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') &= -\beta e_\alpha \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \int dx' \int \mathfrak{D}_x \xi' \dots \\ &\dots [1 + \varepsilon_\gamma (1 - \bar{L}^Q(\kappa_D x'; 0)) + \mathcal{O}(\eta^2)] \phi_2(x, x'; \mathbf{q} = \mathbf{0}) \quad (\text{VIII.44}) \end{aligned}$$

Grâce à la condition $\sum_\gamma e_\gamma z_\gamma = 0$, seule l'expression de ϕ_2 au plus bas ordre intervient :

$$\phi_2(x, x'; \mathbf{q} = \mathbf{0}) = \frac{2\pi}{\kappa_2} \left[e^{-\kappa_2|x-x'|} + e^{-\kappa_2(x+x')} + \mathcal{O}(\varepsilon, \kappa_2\lambda) \right] \quad (\text{VIII.45})$$

où les corrections $\mathcal{O}(\varepsilon, \kappa_2\lambda)$ dans ϕ_2 sont par construction *indépendantes de l'espèce des deux points racines*. Enfin, aux ordres inférieurs à ε^2 et $\varepsilon\kappa_2\lambda$, l'intégrand de (VIII.44) est indépendant du chemin ξ et, avec la mesure d'intégration (VII.19), on obtient :

$$\begin{aligned} \int d\mathcal{L}' F^{cc}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \bar{z}^{[2]}(\mathcal{L}') &= -\frac{4\pi\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \varepsilon_\gamma \{1 - \bar{M}^Q(\kappa_2 x; 0)\} \\ &\quad + \frac{\sqrt{2}\pi^{3/2}\beta e_\alpha}{\kappa_2} \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \lambda_\gamma e^{-\kappa_2 x} + \mathcal{O}(\eta^2) \quad (\text{VIII.46}) \end{aligned}$$

où la fonction \bar{M}^Q est liée au cas classique par $\bar{M}^Q(\tilde{x}; \Delta) = \bar{M}(\tilde{x}; \tilde{b} = 0, \Delta)$ qui est donnée dans le cas d'une paroi simple par :

$$\bar{M}^Q(u; 0) = \int_1^\infty dt \left(\frac{e^{-2tu} - 2te^{-u}}{1 - (2t)^2} \right) \frac{1}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \quad (\text{VIII.47})$$

Nos développements diagrammatiques permettent donc d'avoir accès aux densités dans l'espace des boucles aux premiers ordres en $\kappa_2\lambda$ et ε :

$$\begin{aligned} \rho(\mathfrak{L}) = z_\alpha \left\{ 1 + \left[\frac{\sqrt{2}\pi^{3/2}\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \kappa_2 \lambda_\gamma \right] e^{-\kappa_2 x} \right. \\ \left. + \varepsilon_\alpha [1 - \bar{L}^Q(\kappa_2 x; 0)] - \left[\frac{4\pi\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \varepsilon_\gamma \right] [1 - \bar{M}^Q(\kappa_2 x; 0)] \right. \\ \left. + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{VIII.48}) \end{aligned}$$

Cette densité, aux ordres $\kappa_2\lambda$ et ε , ne dépend plus explicitement de la forme du chemin \mathfrak{L} de la boucle, ce qui simplifiera l'obtention des densités de particules.

VIII.3.3 Densité de particules

La densité de particules est reliée à celle des boucles par (VII.32) et l'intégration sur les chemins ne fait intervenir que la mesure (VII.19). La densité de particules est ainsi donnée en fonction des fugacités par :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha(x) = z_\alpha \left[1 - e^{-2x^2/\lambda_\alpha^2} \right] \left\{ 1 + \left[\frac{\sqrt{2}\pi^{3/2}\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \kappa_2 \lambda_\gamma \right] e^{-\kappa_2 x} \right. \\ \left. + \varepsilon_\alpha [1 - \bar{L}^Q(\kappa_2 x; 0)] - \left[\frac{4\pi\beta e_\alpha}{\kappa_2^2} \sum_\gamma e_\gamma z_\gamma \varepsilon_\gamma \right] [1 - \bar{M}^Q(\kappa_2 x; 0)] + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{VIII.49}) \end{aligned}$$

Les densités au sein du fluide sont ainsi données par :

$$\rho_\alpha^B = z_\alpha \left\{ 1 + \frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 \kappa_2 - \frac{2\pi\beta^2 e_\alpha \sum_\gamma e_\gamma^3 z_\gamma}{\kappa_2} + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{VIII.50})$$

La longueur de Debye est par définition :

$$\xi_D^{-1} = \kappa_D = \left(4\pi\beta \sum_\gamma e_\gamma^2 \rho_\gamma^B \right)^{1/2} \quad (\text{VIII.51})$$

et nous en déduisons $\kappa_2 = \kappa_D [1 + \mathcal{O}(\varepsilon)]$. Les densités au sein du fluide (VIII.50) correspondent ainsi aux expressions des densités en fonction des potentiels chimiques, calculées directement dans un système homogène pour des particules quantiques (cf. [ACP94]). Nous retrouvons le fait que la présence de parois n'est sensible pour un fluide coulombien qu'au

voisinage immédiat de celles-ci. Il est à noter que la première correction quantique au profil de densité, d'ordre $\kappa_2\lambda$, n'intervient pas dans les densités en volume; son origine étant l'annulation des fonctions d'onde sur la paroi, ceci est cohérent.

Nous décidons finalement d'exprimer les densités locales de particules en fonction non plus des fugacités mais des densités au sein du système. Les profils de densité de particules quantiques au voisinage d'une paroi simple sont finalement donnés, pour $x > 0$, par :

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha^B \left[1 - e^{-2x^2/\lambda_\alpha^2} \right] \left\{ 1 + \beta e_\alpha \left[\hbar \mathfrak{B} e^{-\kappa_D x} + \mathcal{U} \bar{M}^Q(\kappa_D x; 0) \right] - \frac{1}{2} \kappa_D \beta e_\alpha^2 \bar{L}^Q(\kappa_D x; 0) + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{VIII.52})$$

où donc $\mathcal{O}(\eta^2) = \mathcal{O}((\lambda/a)^3, (\kappa_D \lambda)^2, \Gamma^{3/2} \kappa_D \lambda, \Gamma^3)$, la longueur d'onde thermique de de Broglie est $\lambda_\alpha = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_\alpha}}$, les fonctions \bar{L}^Q et \bar{M}^Q sont définies respectivement en (VIII.33) et (VIII.47) et où on a posé les constantes dépendant de la composition du plasma :

$$\mathfrak{B} = \frac{\pi}{\sqrt{2} \left(\sum_\gamma e_\gamma^2 \rho_\gamma^B \right)^{1/2}} \sum_\gamma \frac{e_\gamma \rho_\gamma^B}{m_\gamma^{1/2}} \quad (\text{VIII.53})$$

et

$$\mathcal{U} = \frac{\sqrt{\pi} \beta}{\left(\sum_\gamma e_\gamma^2 \rho_\gamma^B \right)^{1/2}} \sum_\gamma e_\gamma^3 \rho_\gamma^B \quad (\text{VIII.54})$$

Le terme proportionnel à \hbar dans (VIII.52) est en fait d'ordre $\kappa_D \lambda$ et les deux suivants d'ordre $\Gamma^{3/2}$. Enfin, rappelons que les régimes physiques pour lesquels les développements (VIII.52) des densités sont applicables correspondent à des plasmas faiblement couplés ($\Gamma \ll 1$) et faiblement dégénérés ($\frac{\lambda}{a} \ll 1$) dès que :

$$(\lambda/a)^6 \ll \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{VIII.55})$$

La façon dont nous venons de dériver les expressions des profils de densité, concernait des plasmas régis par la statistique de Maxwell-Boltzmann. La généralisation du formalisme des boucles à des plasmas décrits par les statistiques quantiques existe (cf. [Cor96c]) et nous avons montré que le résultat (VIII.52) reste exact aux ordres considérés, avec les mêmes conditions de validité (VIII.55).

VIII.4 Analyse

VIII.4.1 Propriétés globales

Nous vérifions qu'aux ordres $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ inclus, les densités au sein du fluide respectent la condition d'électronéutralité :

$$\sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha^B = 0 \quad (\text{VIII.56})$$

qui assure l'existence de la limite thermodynamique du système. La paroi étant simple et non chargée, nous vérifions aussi que la charge globale du fluide coulombien est bien nulle :

$$\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{VIII.57})$$

aux ordres $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ inclus.

Si on définit un potentiel électrostatique par :

$$\Phi(x) = \int d\mathbf{r}' v_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_{\gamma} e_{\gamma} \rho_{\gamma}(x') \quad (\text{VIII.58})$$

avec la référence $\Phi(x = +\infty) = 0$, on obtient :

$$\Phi(x) = -4\pi \int_{x'}^{\infty} dx' (x' - x) \sum_{\gamma} e_{\gamma} \rho_{\gamma}(x') \quad (\text{VIII.59})$$

et d'après la propriété exposée dans la section V.4.2, nous avons immédiatement :

$$\Phi(x) = -\hbar \mathfrak{B} e^{-\kappa_D x} - \mathcal{U} \bar{M}^Q(\kappa_D x; 0) \quad (\text{VIII.60})$$

Par rapport au cas d'un plasma classique au voisinage d'une paroi simple, ce potentiel électrostatique comprend un terme quantique supplémentaire proportionnel à \hbar . Ce terme est maximal sur la paroi et décroît seulement exponentiellement quand on s'éloigne de la paroi et de plus, sur l'échelle d'écran classique de Debye. Nous verrons plus loin son interprétation. La différence de potentiel totale par rapport au fluide en volume est :

$$\Phi(0) = -\hbar \mathfrak{B} - \frac{\mathcal{U}}{2} \left(\ln 3 + 1 - \frac{\pi}{\sqrt{3}} \right) \quad (\text{VIII.61})$$

Nous pouvons noter que les termes d'origine classique dans la formule (VIII.46) donnant Φ construisent des variations relatives de densité $|\rho_{\alpha}(x) - \rho_{\alpha}^B|/\rho_{\alpha}^B$ qui sont faibles, d'ordre $\Gamma^{3/2}$, mais qui s'étendent sur la longueur d'écran de Debye. Les termes quantiques dans $\bar{\mathfrak{z}}^{[2]}(\mathfrak{L})$, imposent eux des variations relatives importantes, mais sur les courtes échelles λ_{α} . Ces deux effets donnent ainsi des potentiels électrostatiques petits, i.e. tels que $\beta e \Phi = \mathcal{O}(\kappa_D \lambda, \Gamma^{3/2})$. Cette condition est cohérente avec les hypothèses de plasma faiblement dégénéré et faiblement couplé.

VIII.4.2 Allure des profils de densité

Nous pouvons réexprimer les profils de densités en faisant apparaître explicitement le potentiel électrostatique $\Phi(x)$:

$$\rho_{\alpha}(x) = \rho_{\alpha}^B \left[1 - e^{-\frac{2x^2}{\lambda_{\alpha}^2}} \right] \left\{ 1 - \beta e_{\alpha} \Phi(x) - \frac{1}{2} \kappa_D \beta e_{\alpha}^2 \bar{L}^Q(\kappa_D x; 0) \right\} \quad (\text{VIII.62})$$

aux premiers ordres en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$. Cette expression est la superposition de trois effets. Le terme $\left[1 - e^{-2x^2/\lambda_{\alpha}^2} \right]$ traduit l'annulation des fonctions d'onde. En effet, les fonctions d'onde des particules sont identiquement nulles dans le mur impénétrable et par continuité,

elles doivent tendre vers zéro quand x tend vers zéro par valeurs supérieures. Le terme $-\beta e_\alpha \Phi(x)$ traduit l'interaction d'une particule avec le potentiel électrostatique créé par la répartition de charge. Ce terme est nul pour un plasma symétrique (et effectivement pour un tel plasma, la densité de charge est identiquement nulle). Ce potentiel comprend une contribution qui a pour origine l'annulation des fonctions d'onde sur la paroi. Mais, si l'effet de l'annulation des fonctions d'onde n'est sensible que sur quelques longueurs λ_α du mur, le potentiel électrostatique qui en résulte est sensible quant à lui sur une épaisseur ξ_D beaucoup plus grande. C'est donc un effet combiné d'effets purement quantiques et des interactions entre particules dans un plasma faiblement couplé. Enfin le terme \bar{L}^Q traduit la déformation des nuages de polarisation au voisinage de la paroi. Aux ordres auxquels nous travaillons, l'annulation des fonctions d'onde laisse inchangée cette contribution par rapport au cas classique.

Au voisinage immédiat de la paroi, $x \ll \lambda_\alpha$, le comportement des densités est essentiellement déterminé par l'annulation des fonctions d'onde et s'exprime au premier ordre en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ comme :

$$\rho_\alpha(x) \underset{x \ll \lambda_\alpha}{\sim} \rho_\alpha^B \frac{2x^2}{\lambda_\alpha^2} \left\{ 1 + \beta e_\alpha [\hbar \mathfrak{B} + \mathcal{U} \bar{M}^Q(0;0)] - \frac{1}{6} \kappa_D \beta e_\alpha^2 \right\} \quad (\text{VIII.63})$$

où $\bar{M}^Q(0;0) = (\ln 3 + 1 - \frac{\pi}{\sqrt{3}})/2$. Il y a donc continuité des densités ainsi que de leurs dérivées au contact de la paroi. Dans cette région de l'espace, c'est l'effet purement quantique d'annulation des fonctions d'onde qui détermine principalement l'allure des profils de densité.

Dans la zone $x \gg \lambda_\alpha$, le comportement dominant des densités est régi par l'échelle d'écran classique ξ_D :

$$\rho_\alpha(x) \underset{x \gg \lambda_\alpha}{\sim} \rho_\alpha^B \left\{ 1 + \beta e_\alpha [\hbar \mathfrak{B} e^{-\kappa_D x} + \mathcal{U} \bar{M}^Q(\kappa_D x; 0)] - \frac{1}{2} \kappa_D \beta e_\alpha^2 \bar{L}^Q(\kappa_D x; 0) \right\} \quad (\text{VIII.64})$$

au premier ordre en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$. Il est remarquable que *pour des plasmas dissymétriques¹ les effets quantiques d'annulation des fonctions d'onde se manifestent même loin de la paroi par rapport aux longueurs d'onde thermique de de Broglie*, par le biais du potentiel électrostatique créé par le fluide coulombien au contact immédiat de la paroi. Le profil de densité résulte dans cette zone de la compétition entre le potentiel électrostatique et la déformation des nuages de polarisation.

Dans la région $x \gg \xi_D$, le comportement asymptotique dépend de la symétrie (ou non) de la composition du plasma. En définissant :

$$\Phi_{\text{as}} = -\hbar \mathfrak{B} - \frac{\mathcal{U}}{8} \left[\frac{\pi}{\sqrt{3}} - 2 + \ln 3 \right] \quad (\text{VIII.65})$$

le comportement asymptotique des densités est :

$$\frac{\rho_\alpha(x) - \rho_\alpha^B}{\rho_\alpha^B} \underset{x \gg \xi_D}{\sim} -\beta e_\alpha \Phi_{\text{as}} e^{-\kappa_D x} \quad \text{pour un plasma dissymétrique (si } \Phi_{\text{as}} \neq 0) \quad (\text{VIII.66a})$$

$$-\frac{\beta e_\alpha^2}{4x} e^{-2\kappa_D x} \quad \text{pour un plasma symétrique (ou si } \Phi_{\text{as}} = 0) \quad (\text{VIII.66b})$$

¹ dans les considérations de symétrie, les masses des particules doivent aussi être considérées puisqu'elles interviennent dans les longueurs d'onde λ_γ

L'approche des densités vers leurs valeurs au sein du fluide se fait donc encore de manière exponentielle sur l'échelle classique de Debye aux ordres $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$.

Pour ce qui est de la densité totale, nous déterminons qu'elle est en tout point inférieure à sa valeur dans le volume du fluide :

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) < \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B \quad \forall x \quad (\text{VIII.67})$$

La présence d'une paroi simple est globalement répulsive pour des particules quantiques comme cela est déjà le cas pour des charges classiques. Cette propriété est aussi vérifiée pour chaque espèce de particules dans le cas d'un plasma symétrique. Mais pour un plasma dissymétrique, dans la zone $x \gg \lambda_{\alpha}$, les effets du potentiel électrostatique peuvent l'emporter sur la répulsion géométrique due à la déformation des nuages de polarisation et une espèce peut vérifier $\rho_{\alpha}(x) > \rho_{\alpha}^B$, suivant la composition du plasma.

Enfin, en ce qui concerne la structure de charge du plasma, pour des plasmas dissymétriques, nous vérifions que la densité de charge locale n'est pas nulle (même si le système vérifie bien l'électroneutralité globale). La structure de cette densité de charge est plus complexe que dans le cas classique. Au voisinage de la paroi, $x \ll \lambda_{\alpha}$:

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) \underset{x \ll \lambda_{\alpha}}{\sim} \frac{2x^2}{\beta \hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha} \rho_{\alpha}^B}{m_{\alpha}} \quad (\text{VIII.68})$$

où le signe de la constante $\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^B / m_{\alpha}$ dépend de la composition du plasma. Dans la zone $\lambda \lesssim x \ll \xi_D$, la densité de charge est gouvernée principalement par la compétition entre les différentes annulations des fonctions d'onde ($1 - e^{-2x^2/\lambda_{\alpha}^2}$) et peut présenter a priori une structure de plusieurs couches de signes différents. Enfin pour $x \gg \lambda_{\alpha}$:

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(x) \underset{x \gg \lambda_{\alpha}}{\sim} -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} \kappa_D \beta e_{\gamma}^3 \rho_{\gamma}^B [\bar{L}^Q(\kappa_D x; 0) - \bar{M}^Q(\kappa_D x; 0)] + \hbar \mathfrak{B} \frac{\kappa_D^2}{4\pi} e^{-\kappa_D x} \quad (\text{VIII.69})$$

et là aussi, on ne peut conclure en général quant au signe de cette charge locale. Nous nous attendons donc à ce qu'un fluide coulombien de *particules quantiques présente une structure complexe en plusieurs couches de signes différents au voisinage d'une paroi simple*.

VIII.5 Théorème de contact

VIII.5.1 Énoncé du théorème

Pour cette partie, je tiens plus particulièrement à remercier B. Jancovici qui a su tirer d'un article de Fierz (cf. [Fie57]) les idées directrices de la démonstration du théorème de contact exposée ci-après.

Ce théorème relie la pression au sein d'un système, aux propriétés au voisinage d'une paroi. Un bilan élémentaire de forces (cf. II.3.1) montre en effet que la pression dans le fluide homogène est l'opposée de la force exercée par la paroi sur les particules en son voisinage. Pour obtenir cette dernière dans le cas d'un mur impénétrable, nous allons décrire une situation où le mur est caractérisé par une marche de potentiel finie de type $V_{\text{sr}}(x) = V_0 \theta(x)$ (cf. figure VIII.5) et nous ferons tendre à la fin V_0 vers l'infini.

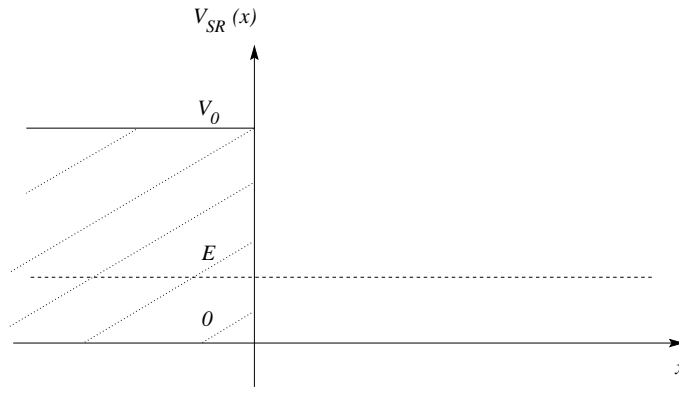


Figure VIII.5: Potentiel créé par le mur

La pression est ainsi donnée par :

$$P = \left\langle - \sum_i \frac{\partial V}{\partial x}(x_i) \right\rangle = V_0 \left\langle \sum_i \delta(x_i) \right\rangle = V_0 \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(x=0) \quad (\text{VIII.70})$$

Il nous reste à exprimer cette dernière quantité en fonction de caractéristiques du fluide coulombien ne faisant plus intervenir le potentiel V_0 . Nous allons pour cela considérer l'équation de Schrödinger. Nous supposons tout d'abord $V_0 \gg \frac{e^2}{a}$, de telle sorte que dans les énergies des particules, la contribution due au potentiel du mur est prépondérante devant les interactions entre particules en première approximation. Les particules peuvent donc être considérées comme indépendantes et l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\Psi_{\alpha}(x)$ d'une particule d'énergie E est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \frac{d^2 \Psi_{\alpha}}{dx^2}(x) + V_0 \theta(-x) \Psi_{\alpha}(x) = E \Psi_{\alpha}(x) \quad (\text{VIII.71})$$

on nous supposons $V_0 > E$. Nous cherchons des solutions bornées de cette équation et en posant :

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_{\alpha}E}{\hbar^2}} \quad \text{et} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m_{\alpha}(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (\text{VIII.72})$$

elles se mettent sous la forme :

$$\Psi_{\alpha}(x) = B e^{-k_2 x} \quad \text{pour } x < 0 \quad (\text{VIII.73a})$$

$$= A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} \quad \text{pour } x > 0 \quad (\text{VIII.73b})$$

Pour une marche de potentiel avec un saut fini en $x = 0$, l'analyse d'une équation différentielle d'ordre deux du type (VIII.71) montre que les solutions doivent vérifier les conditions de raccordement (cf. [CTDL77]) :

$$\Psi_{\alpha}(x) \quad \text{continue en } x = 0 \quad (\text{VIII.74a})$$

$$\frac{\partial \Psi_{\alpha}}{\partial x}(x) \quad \text{continue en } x = 0 \quad (\text{VIII.74b})$$

On en déduit :

$$B = A_1 + A'_1 \quad \text{et} \quad -k_2 B = ik_1 (A_1 - A'_1) \quad (\text{VIII.75a})$$

ou encore :

$$A_1 = \frac{B}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) \quad \text{et} \quad A'_1 = \frac{B}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (\text{VIII.75b})$$

En effectuant un développement de l'exponentielle pour $0 < x \ll k_1^{-1}$, on peut écrire :

$$|\Psi_\alpha(x)|^2 = |B|^2 [1 - 2k_2x - k_1^2x^2 + k_2^2x^2 + \mathcal{O}((kx)^3)] \quad (\text{VIII.76})$$

(où $k = \sup(k_1, k_2)$). Arrivés à cette relation, nous prenons la limite d'une marche de potentiel infinie. Dans le système quantique qui nous intéresse, les énergies typiques sont d'ordre de l'énergie thermique $E \sim k_B T$ et nous supposons donc :

$$E \sim k_B T \ll V_0 \quad (\text{VIII.77})$$

c'est-à-dire $k_2/k_1 \gg 1$. D'après (VIII.75), on déduit que dans cette limite $A_1 \rightarrow -A'_1$ et $B \rightarrow 0$: nous retrouvons ainsi que les fonctions d'onde s'annulent au contact de la paroi. Plus précisément, comme la normalisation des fonctions d'onde assure $A_1 = \mathcal{O}(1)$ dans la limite $V_0 \gg k_B T$, B se comporte comme $B = \mathcal{O}(k_1/k_2) = \mathcal{O}(\sqrt{k_B T/V_0})$.

Pour un système à l'équilibre, la densité de particules est la moyenne sur tous les différents états avec toutes les énergies accessibles, pondérés par le facteur de Boltzmann :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha(x) &= \langle |\Psi_\alpha(x)|^2 \rangle = \langle |B|^2 \rangle - 2 \langle |B|^2 k_2 x \rangle + \langle |B|^2 (k_2^2 - k_1^2) x^2 \rangle + \mathcal{O}((kx)^3) \\ &= \langle |B|^2 \rangle - 2 \sqrt{\frac{2m_\alpha V_0}{\hbar^2}} \langle |B|^2 \rangle x + \frac{2m_\alpha V_0}{\hbar^2} \langle |B|^2 \rangle x^2 + \mathcal{O}((kx)^3, k_B T/V_0) \end{aligned} \quad (\text{VIII.78})$$

L'identification de cette dernière expression avec le développement de Taylor de $\rho_\alpha(x)$ en $x = 0$, fournit la relation :

$$\frac{d^2 \rho_\alpha}{dx^2}(x = 0^+) = \frac{4m_\alpha}{\hbar^2} V_0 \rho_\alpha(x = 0) \quad (\text{VIII.79})$$

Nous déduisons de (VIII.71) que la pression dans un fluide coulombien au voisinage d'une paroi simple impénétrable est reliée aux densités sur la paroi par :

$$P = \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{4m_\alpha} \frac{d^2 \rho_\alpha}{dx^2}(x = 0^+) \quad (\text{VIII.80})$$

qui est l'expression de ce que nous appellerons le théorème de contact pour un système quantique.

VIII.5.2 Vérification

Avec la valeur $\bar{L}^Q(0;0) = 1/3$, nous obtenons avec les expressions des densités aux premiers ordres en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$, (VIII.52) :

$$P = \sum_\alpha \rho_\alpha^B k_B T \left\{ 1 - \frac{1}{6} \beta e_\alpha^2 \kappa_D \right\} \quad (\text{VIII.81})$$

pour une paroi simple. Cette expression est la même que la pression calculée pour des particules classiques (cf. (IV.165)) : la première correction quantique, en $\kappa_D \lambda$, aux profils de

densité n'intervient pas dans la pression. Les effets quantiques se manifestent bien mais aux ordres suivants. L'origine de la première correction quantique à la densité est l'annulation des fonctions d'onde sur la paroi et cet effet est sensible au voisinage de la paroi (même si ce voisinage est défini sur l'échelle ξ_D pour un plasma dissymétrique); que cet effet ne contribue pas à la pression loin de la paroi est bien logique. Au premier ordre en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$, l'effet des interactions entre particules coulombiennes est d'abaisser la pression cinétique, traduisant une *attraction* globale des particules entre elles dans le fluide coulombien.

Chapitre IX

Classical and Quantum Algebraic Screening in a Coulomb Plasma near a Wall : A Solvable Model

J.-N. Aqua and F. Cornu

JOURNAL OF STATISTICAL PHYSICS, Vol. **97**, Nos. 1/2, p. 173, 1999.

Abstract The static position correlation in a quantum Coulomb plasma near a wall is studied by means of a model where two quantum charges are embedded in a classical plasma at equilibrium. Three kinds of walls are considered: a wall without electrostatic properties, a dielectric, and an ideal conductor. At large separations y along the wall, the correlation exactly decays as $1/y^3$, though no algebraic tail exists for classical charges near an ideal conductor. This tail originates from thermal statistical and purely quantum fluctuations of polarization clouds which are deformed by the geometric constraint due to the wall and by the charges induced by influence inside a wall with electrical properties. The coefficient of the $1/y^3$ tail can be calculated explicitly in a weak coupling and low delocalization regime. Then classical, diffraction and purely quantum contributions are disentangled.

KEYWORDS : Coulomb systems; quantum screening; surface correlations; solvable model.

IX.1 Introduction

IX.1.1 The issue at stake

At the scale of condensed matter physics, the sole relevant interaction between fundamental particles (such as electrons, nuclei, atoms, or ions) is the electrostatic interaction. The Coulomb potential $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ created at \mathbf{r}' by a unit point charge located at \mathbf{r} is the solution of the Poisson equation,

$$\Delta_{\mathbf{r}'} v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{IX.1})$$

(IX.1) is written in Gauss units in three dimensions. The expression of the long-ranged potential $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depends on the boundary conditions for the domain in which the charges are allowed to move. For instance, in the bulk of the system, the microscopic pair potential is merely the value of the Coulomb potential between two unit charges in the vacuum,

$$v_{c\text{bulk}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{IX.2})$$

However, $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ takes a different form in the vicinity of a wall with electrical properties. These are characterized by the dielectric constant ε_w of the wall material. However, some strong screening, one of the most fundamental properties in Coulomb plasmas at equilibrium, arises for any particular solution of (IX.1), namely for any boundary conditions, as exemplified below.

More precisely, apart from screening effects originating from the long range of the interaction between elementary charges – such as the absence of any volumic charge required for the stability of a macroscopic system – some features of microscopic screening, such as the large-distance behavior of correlations, are specific to the fact that $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is the solution of Eq.(IX.1). In the bulk, the specificity is very clear. When particles obey classical dynamics, correlations fall off exponentially fast at large distances $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ in the Coulomb case [BF80], whereas they behave only algebraically for any other generic nonintegrable force [AM85]. When quantum dynamics is taken into account (with either Maxwell-Boltzmann [AM89] or Fermi-Bose [Cor96b] statistics), Coulomb screening becomes algebraic; nevertheless, the $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6$ power law of the correlation decay is faster than it would be if the potential were not harmonic (see Sec.III B of Ref.[Cor96b]).

In the vicinity of a wall, the specificity with respect to other long-ranged potentials is partially canceled by the breakdown of rotational invariance. In the *classical* regime, the static position correlation at large distances when particles remain near the wall at fixed distances x and x' decays as

$$\frac{f_{\text{cl}}(x, x'; \varepsilon_w)}{y^3} \quad \text{when } \varepsilon_w \text{ is finite.} \quad (\text{IX.3})$$

In (IX.3) y is the norm of the projection of $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ in the plane parallel to the wall. The interpretation is that there is still internal screening – namely, the global charge of a particle and its polarization cloud vanishes after statistical averaging – but in the vicinity of the wall the mean dipole carried by a charge and its polarization cloud does not vanish in the direction perpendicular to the boundary; subsequently effective dipole-dipole interactions appear. On the contrary, when the wall is an ideal conductor ($\varepsilon_w = \infty$), the correlation along the wall falls off faster than any inverse power law. The reason is that some “perfect” influence phenomenon inside the wall balances the loss of rotational symmetry inside the plasma [Mar88]. In the *quantum* regime, when ε_w is finite, the surface-charge correlation, namely the charge correlation after integration over the distances x and x' from the wall, also decays as $1/y^3$ in the special case of a One-Component Plasma (OCP) where one species of moving charges is embedded in a rigid neutralizing background. According to Ref.[Jan85], this is a consequence of the fluctuation-dissipation theorem and the assumption that the charge induced in the plasma by an infinitesimal time-dependent external charge uniformly spread on the wall surface is localized over a microscopic scale from the wall. As for the particle-particle correlation (without integration over x or x'), it is also expected to decrease as $1/y^3$. Indeed, on one hand, internal screening also works in a quantum plasma so that effective interactions decrease as or faster than $1/y^3$. On the other hand, quantum screening is less efficient than the classical one – because of intrinsic quantum fluctuations of position for any particle – so that the quantum correlation should decay as or more slowly than $1/y^3$.

In short, at equilibrium, the various behaviors of static position correlations at large distances when particles remain in the vicinity of the wall mainly depend on three properties:

- (I) the electrostatic response of the wall, which determines the form of the microscopic potential $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ through its dependence upon the dielectric constant ε_w of the wall,
- (II) the classical or quantum nature of thermal fluctuations,
- (III) the geometrical constraints imposed to those fluctuations near the wall.

The aim of the present paper is to investigate how these effects interplay in the quantum regime by means of a simple solvable model: two external quantum charges embedded in a classical plasma at thermal equilibrium in the vicinity of a wall. (The classical bath may contain a rigid electrical background). We consider three kinds of walls: a wall without any electrostatic property ($\varepsilon_w = 1$), a dielectric material ($0 < \varepsilon_w < 1$ or $1 < \varepsilon_w < \infty$) and an ideal conductor ($\varepsilon_w = \infty$). These walls carry no external charge (but contain internal polarization charges when $\varepsilon_w \neq 1$). The model in the case of two quantum charges in the bulk was first introduced by Alastuey and Martin [AM89] in order to exhibit the origin of intrinsically algebraic quantum screening in the plasma bulk. This origin is conveniently dealt with by using the Feynman-Kac path integral representation of the quantum Gibbs factor. Indeed, the random paths of the formulation are a proper way for describing the consequences of quantum position fluctuations upon large-distance quantities.

IX.1.2 Results

The first interest of our statistical mechanical model is that it is exactly solvable. The result of the calculation is that, at the inverse temperature $\beta \equiv 1/k_B T$, where k_B is Boltzmann constant, the effective interaction $\Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\text{ext}}(x_1, x_2, y)$ between two *external* quantum charges (of species α_1 and α_2) embedded in a classical plasma decays as $1/y^3$ along the wall,

$$-\beta \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\text{ext}}(x_1, x_2, y) \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{f(x_1, x_2; \varepsilon_w)}{y^3}. \quad (\text{IX.4})$$

(IX.4) is valid for any value of ε_w ($\varepsilon_w = \infty$ included) and for all values of the parameters temperature T and densities ρ_j of the various species j in the classical plasma.

A second interest of the model is that it is expected to capture the main features of a fully quantum system in a regime where exchange effects are negligible, while some intricate details of the quantum many-body problem, which are not crucial for screening phenomenon, are avoided [Cor98b]. From this point of view, the result of the model strengthens the conjecture of Sec.1.1 based on general arguments: in a quantum plasma the static Ursell function, defined as minus 1 plus the probability of finding a particle at \mathbf{r}' when there is a particle at \mathbf{r} , also has a

$$\frac{f_{\text{qu}}(x, x'; \varepsilon_w)}{y^3} \quad (\text{IX.5})$$

tail for any value of ε_w and even in the whole fluid phase (i.e. in a wide range of temperature and densities). This tail is the superposition of a quasi-electrostatic and geometric effect $f_{\text{qu,elect}}(x, x'; \varepsilon_w)/y^3$, which also arises in the classical regime except when the wall is an ideal conductor, and of a purely quantum contribution $f_{\text{qu},\omega}(x, x'; \varepsilon_w)/y^3$, which exists for any value of ε_w ,

$$f_{\text{qu}}(x, x'; \varepsilon_W) = f_{\text{qu,elect}}(x, x'; \varepsilon_W) + f_{\text{qu},\omega}(x, x'; \varepsilon_W) \quad (\text{IX.6})$$

with

$$f_{\text{qu,elect}}(x, x'; \varepsilon_W = \infty) = 0. \quad (\text{IX.7})$$

Third, the model provides a picture of the profile amplitude $f_{\text{qu}}(x, x'; \varepsilon_W)$ for the expected $1/y^3$ tail of the Ursell function in the fully quantum problem. Indeed, the general expression of the $f(x_1, x_2, \varepsilon_W)/y^3$ tail in the model can be made explicit in a regime where the Coulomb coupling is weak and the quantum charges are slightly delocalized. In this double limit, the electrostatic contribution $f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_W)$ in the model appears as the sum of a classical contribution plus a “diffraction” correction due to quantum dynamics. Hereafter, the term diffraction will refer to effects which are only corrections to the classical behavior and arise from the wave nature of quantum dynamics. We infer that similarly in the quantum many-body problem $f_{\text{qu,elect}}(x, x'; \varepsilon_W)$ decreases at least faster than any inverse power-law over a distance ξ from the wall, where the Debye length ξ of the quantum plasma is the length scale for classical Coulomb screening,

$$\xi \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi\beta \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} e_{\gamma}^2}}. \quad (\text{IX.8})$$

(In (IX.8) e_{γ} (ρ_{γ}) is the charge (density) of moving species γ). On the contrary, from the study of the profile $f_{\omega}(x_1, x_2; \varepsilon_W)$ in the model, we expect that the purely quantum contribution $f_{\text{qu},\omega}(x, x'; \varepsilon_W)$ is concentrated over a density-independent scale λ from the wall, λ being the order of magnitude of the thermal de Broglie wavelengths λ_{γ} ,

$$\lambda_{\gamma} \equiv \sqrt{\beta \hbar^2 / m_{\gamma}} \quad (\text{IX.9})$$

In (IX.9) \hbar is the Planck constant and m_{γ} is the mass of species γ . The “electrostatic” part of the effective $1/y^3$ interaction between species γ and γ' per unit area is equal to $(-1/\beta)$ times $\int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dx' \rho_{\gamma}(x) \rho_{\gamma'}(x') f_{\text{qu,elect}}(x, x'; \varepsilon_W) / y^3$. The order of magnitude of its coefficient is equal to its classical value $1/(\beta^2 e_{\gamma} e_{\gamma'})$ when ε_W is finite. On the other hand, $f_{\text{qu},\omega}(x, x'; \varepsilon_W)$ starts at order $\lambda^2 \propto \hbar^2$, because λ is the amplitude of the quantum position fluctuations confined by the wall and which generates $f_{\text{qu},\omega}(x, x'; \varepsilon_W)$. The amplitude of the corresponding part in the $1/y^3$ effective interaction between surface charges (after integration over x and x') is expected to be of order $[1/(\beta^2 e_{\gamma} e_{\gamma'})] \times (\lambda/\xi)^4$, because $f_{\text{qu},\omega}$ is localized inside the plasma over a width of order λ .

We notice that $f_{\text{qu},\omega}(x, x'; \varepsilon_W)/y^3$ may be interpreted as $-\beta$ times a repulsive potential.

The paper is organized as follows. The formal resolution presented in Section 2 is valid for various situations (in the bulk, or near a boundary, or – with a slight alteration – in the presence of a uniform magnetic field [Cor97a]). The details are recalled in order to introduce the notations. In Section 3 an explicit formula for the electrostatic interaction between the random paths introduced by the Feynman-Kac representation is given in the weak-coupling regime. The latter is reached when

$$a \ll \xi_B, \quad (\text{IX.10})$$

where a is the mean distance between particles in the classical plasma and between those and the external charges while ξ_B is the Debye length of the classical bath

$$\xi_B \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi\beta \sum_j \rho_j Q_j^2}}. \quad (\text{IX.11})$$

(In (IX.11) the sum runs over the species of moving particles in the classical bath, each of which has a density ρ_j and a charge Q_j .) Moreover (Section 4.1), the path integrals may be performed explicitly in the low-delocalization limit. The latter is defined as the regime where the averaged extent λ_i of position fluctuations for each quantum particle is negligible compared with the screening length of the classical plasma,

$$\lambda_i \ll \xi_B \quad (\text{IX.12})$$

We get the exact value of $f_\omega(x_1, x_2; \varepsilon_w = \infty)$ in the double limit (IX.10) and (IX.12). The leading term is of order \hbar^2 . When ε_w is finite, the electrostatic contribution $f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_w)$ can be calculated up to order \hbar^2 in the more restricted regime $a \ll \lambda_i \ll \xi_B$ (Section 4.2). Thus a quantitative comparison between the $1/y^3$ tails from various origins is allowed (Section 4.3). Section 5 is devoted to an attempt for the description of the correlation in a quantum OCP in the vicinity of an ideally conducting wall. In this case a phenomenological model for the fully quantum system in the low-density regime is introduced from the result of the solvable model. The low-density regime corresponds to a low-degeneracy and weak-coupling limit,

$$\lambda \ll a \ll \xi. \quad (\text{IX.13})$$

The $1/y^3$ tail for the phenomenological quantum correlation when $\varepsilon_w = \infty$ becomes larger than the exponentially-decaying classical term only at distances of order ten ξ . As a conclusion (Section 6), the behavior of static position correlations may be interpreted in terms of effective dipole-dipole interactions between the global entities made by any charge and its fluctuating polarization cloud.

IX.2 The general model

IX.2.1 Definitions

We consider two quantum point charges of species α_i characterized by their charges e_i and their masses m_i and which are embedded in a classical plasma. The latter may be made of several species of point charges and a possible uniform rigid electrostatic background. The masses of classical particles do not appear in the static equilibrium averages. Their charges are of the same order of magnitude as those of the two quantum particles. A wall with

dielectric constant ε_W confines all particles to the semi-infinite three-dimensional domain $x > 0$.

The Coulomb potential v_{CW} between two charges in the vicinity of the wall is the solution of the Poisson equation (IX.1) with the following boundary conditions. In all cases v_{CW} vanishes when x goes to $\pm\infty$ while v_{CW} and the normal component of the electric displacement $\varepsilon \nabla v_{CW}$ are continuous across the boundary plane $x = 0$. (When $\varepsilon_W = \infty$, the latter condition means that v_{CW} vanishes inside the ideally conductive wall.) The solution may be written in one and the same form, for any value of ε_W (even for $\varepsilon_W = \infty$),

$$v_{CW}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1 - \varepsilon_W}{1 + \varepsilon_W} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2^*|} \quad \text{for } x_1 > 0 \text{ and } x_2 > 0. \quad (\text{IX.14})$$

In (IX.14) $\mathbf{r}^* = (-x, y, z)$ is the image of $\mathbf{r} = (x, y, z)$ with respect to the plane $x = 0$. In the case $\varepsilon_W = 1$, $v_{CW}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ is reduced to its bulk (or vacuum) value (IX.2): the wall has no electrostatic property. Such a wall is often called a “plain” hard wall in the literature. When $\varepsilon_W \neq 1$, v_{CW} may be interpreted as the sum of its bulk value $v_{C\text{bulk}}$ plus the contribution from an “image”. The image of a unit charge at \mathbf{r} is a particle carrying a charge $(1 - \varepsilon_W)/(1 + \varepsilon_W)$ and located at \mathbf{r}^* . The image charge has the same effect as the charges which appear by influence inside the wall in the presence of a charge outside the wall.

In the classical system, a short-ranged repulsive potential v_{SR} must be introduced in order to prevent the two-body collapse between classical charges with opposite signs. [In the quantum case the collapse is avoided by the uncertainty principle.] The collapsing particles may be either true particles or, when $\varepsilon_W > 1$ ($\varepsilon_W < 1$), they may be a charge at \mathbf{R}_1 and the image at \mathbf{R}_2^* of another charge with the same (opposite) sign. Both situations arise in a multicomponent plasma made of moving charges of both signs, while only the second kind of “dangerous” attraction appears in the case of a One-Component Plasma. We recall that the latter system is made of one species of moving charges e and a continuous rigid neutralizing background whose uniform charge density is exactly opposite to the mean bulk charge density of moving charges. (v_{SR} can be suppressed only in the case of a One-Component plasma near a plain wall or when $\varepsilon_W < 1$.) The short-distance repulsion v_{SR} ensures that the thermodynamical quantities are well-defined, while it has no effect on large-distance screening properties which are entirely ruled by v_{CW} .

The sum of all interactions when the two quantum particles are at \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 and the classical charges are in the position configuration \mathcal{C} is $U_w(x_1) + U_w(x_2) + U_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathcal{C})$ where $U_w(x)$ is a repulsive potential describing an infinitely steep wall,

$$\exp[-\beta U_w(x)] = \begin{cases} 1 & \text{if } x > 0 \\ 0 & \text{if } x < 0. \end{cases} \quad (\text{IX.15})$$

$U_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathcal{C})$ may be decomposed into

$$U_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathcal{C}) = e_1 e_2 v_{CW}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \sum_{i=1,2} V_i(\mathbf{r}_i, \mathcal{C}) + U_0(\mathcal{C}), \quad (\text{IX.16})$$

where V_i is the interaction between each quantum particle with index i and the plasma,

$$V_i(\mathbf{r}_i, \mathcal{C}) \equiv e_i \int d\mathbf{r} v_{CW}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}) Q(\mathbf{r}), \quad (\text{IX.17})$$

while U_0 is the energy of the classical plasma in the absence of any quantum charge,

$$U_0(\mathcal{C}) \equiv \int d\mathbf{r} U_w(x) \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' Q(\mathbf{r}) [v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + v_{SR}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] Q(\mathbf{r}'). \quad (\text{IX.18})$$

In the above definitions $\rho(\mathbf{r})$ ($Q(\mathbf{r})$) is the particle (charge) density operator, $\rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ and

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_j Q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + Q_B(x), \quad (\text{IX.19})$$

where \mathbf{R}_j (Q_j) is the position (charge) of the classical particle indexed by j and $Q_B(x)$ is the charge density of the possible uniform background in the half-space $x > 0$.

The effective interaction $\Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ between the two quantum particles is defined from the immersion free energies $F_{\alpha_i}^{(1)}(\mathbf{r}_i)$ (or $F_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$) of one (or two) particle(s) in the classical plasma through

$$\Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv F_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - F_{\alpha_1}^{(1)}(\mathbf{r}_1) - F_{\alpha_2}^{(1)}(\mathbf{r}_2). \quad (\text{IX.20})$$

The free energies are calculated from statistical averages of the corresponding Gibbs factors, where the averages are performed over the states of the classical plasma. These thermal averages are denoted by $\langle \dots \rangle_{U_0}$. Indeed, when dynamics is classical, the contributions to the Gibbs factor from the kinetic and potential parts of the Hamiltonian factorize; then the thermal average $\langle A \rangle_{U_0}$ of an observable A which does not depend on the momenta of classical particles involves only U_0 in any statistical (canonical or grand canonical) ensemble. For instance in the canonical ensemble

$$\langle A \rangle_{U_0} \equiv \frac{\int d\mathcal{C} A \exp[-\beta U_0(\mathcal{C})]}{\int d\mathcal{C} \exp[-\beta U_0(\mathcal{C})]}, \quad (\text{IX.21})$$

where $\int d\mathcal{C}$ denotes an integration over the position configurations \mathcal{C} of plasma particles. If $\hat{\mathbf{p}}_1$ and $\hat{\mathbf{p}}_2$ denote the momentum *operators* of the two quantum particles, the free energies are defined respectively through

$$e^{-\beta F_{\alpha_i}^{(1)}(\mathbf{r}_i)} = \left\langle \langle \mathbf{r}_i | \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + U_w(\hat{x}_i) + V_i(\hat{\mathbf{r}}_i, \mathcal{C}) \right] \right\} | \mathbf{r}_i \rangle \right\rangle_{U_0}, \quad (\text{IX.22})$$

and

$$e^{-\beta F_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \left\langle \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U_w(\hat{x}_1) + U_w(\hat{x}_2) + e_1 e_2 v_{CW}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) + \sum_{i=1,2} V_i(\hat{\mathbf{r}}_i, \mathcal{C}) \right] \right\} | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle \right\rangle_{U_0}. \quad (\text{IX.23})$$

(We do not take into account the exchange matrix-element for the Gibbs factor, because it is expected to decay faster than the direct matrix-element when $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ goes to infinity and we are interested only in large $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ effects.) We already notice that symmetry arguments imply that $\Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\text{ext}}(x_1, x_2, \mathbf{y})$, with the notations of the Introduction.

IX.2.2 Formal resolution

Feynman-Kac formula

The matrix elements of the quantum Gibbs factor may be expressed as some kinds of classical Gibbs factors by using the Feynman-Kac formula. The difficulty originating from the noncommutativity of the position and momentum operators is then replaced by the task of integrating over Brownian paths. Let us introduce the Brownian dimensionless bridges $\xi_i(s)$ where s is a dimensionless abscissa with $0 \leq s \leq 1$; $\xi_i(s=0) = \xi_i(s=1) = \mathbf{0}$. Then the Feynman-Kac formula reads [Sim69]

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U_w(\hat{x}_1) + U_w(\hat{x}_2) + U_{\text{tot}}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \mathcal{C}) \right] \right\} | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle \\ = \frac{1}{(2\pi\lambda_1^2)^{3/2}} \frac{1}{(2\pi\lambda_2^2)^{3/2}} \int D_w^0(\xi_1; x_1) \int D_w^0(\xi_2; x_2) \\ \exp \left[-\beta \int_0^1 ds U_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \xi_1(s), \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \xi_2(s), \mathcal{C}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{IX.24})$$

In (IX.24) the de Broglie wavelength $\lambda_i \equiv \hbar\sqrt{\beta/m_i}$ measures the amplitude of quantum position fluctuations at inverse temperature β . The potential $U_w(x)$, which describes the impenetrability of the wall, is entirely taken into account in the measure $D_w^0(\xi; x)$ for a dimensionless Brownian bridge confined to a semi-infinite space and with its origin \mathbf{r} at a distance x from the wall.

Explicit results may be obtained with the measure $D_w^0(\xi; x)$. For instance, according to the one-body analog of (IX.24), this measure is normalized by

$$\frac{1}{(2\pi\lambda_i^2)^{3/2}} \int D_w^0(\xi_i; x_i) \equiv \langle \mathbf{r}_i | \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + U_w(\hat{x}_i) \right] \right\} | \mathbf{r}_i \rangle. \quad (\text{IX.25})$$

The free thermal propagator $\langle \mathbf{r}' | \exp \{ -\beta [\hat{\mathbf{p}}_i^2/(2m_i) + U_w(x_i)] \} | \mathbf{r} \rangle$ is the product of three one-dimensional free propagators. In the direction x perpendicular to the wall, the propagator is

$$\begin{aligned} g_{0,w}(x, x'; s) &\equiv \langle x | \exp \left\{ -\beta s \left[\hat{h}^0 + U_w(\hat{x}) \right] \right\} | x' \rangle \\ &= \theta(x)\theta(x') \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{1/2}} \left\{ \exp[-|x - x'|^2/2\lambda^2 s] \right. \\ &\quad \left. - \exp[-|x + x'|^2/2\lambda^2 s] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{IX.26})$$

where $\langle x | \beta \hat{h}^0 \equiv -(\lambda^2/2)\partial^2/(\partial x)^2$ and $\theta(x)$ is the Heaviside function defined as $\theta(x) = 0$ if $x < 0$, $\theta(x = 0) = 1/2$ and $\theta(x) = 1$ if $x > 0$. $g_{0,w}(x, x'; s)$ vanishes when x or x' tends to zero, in agreement with the fact that the probability amplitude of finding a particle in an impenetrable wall vanishes. With the latter notation, (IX.25) is reduced to

$$\frac{1}{(2\pi\lambda_i^2)^{3/2}} \int D_w^0(\xi_i; x_i) = \frac{1}{(2\pi\lambda_i^2)} g_{0,w}(x_i, x_i; s=1) = \frac{1}{(2\pi\lambda_i^2)^{3/2}} \theta(x_i) \left[1 - e^{-2x_i^2/\lambda_i^2} \right] \quad (\text{IX.27})$$

We notice that the set of Brownian bridges originating at x has a vanishing measure as x comes close to the wall. The first and second moments $\int D_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) [\boldsymbol{\xi}(s)]_x$ and $\int D_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) [\boldsymbol{\xi}(s)]_x^2$ also tend to zero as x_i^2 in the same limit, as it can be checked in the formulae given below.

Differences with electrostatic free energies

In the case of the one-body matrix element of the Gibbs factor involved in (IX.22), a Feynman-Kac formula similar to (IX.24) allows one to get an expression only in terms of some electrostatic interaction. Indeed, let us define

$$q_i(\mathbf{r}) \equiv e_i \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s)). \quad (\text{IX.28})$$

$q_i(\mathbf{r})$ is a charge distribution uniformly spread over a wire with the same shape as the Brownian bridge $\lambda_i \boldsymbol{\xi}_i$ with its origin at \mathbf{r}_i . The contribution from $V_i(\mathbf{r}_i, \mathcal{C})$ to the path integral may be written as the electrostatic energy between the charge distribution $q_i(\mathbf{r})$ and the configuration \mathcal{C} of the classical plasma,

$$\int_0^1 ds V_i(\mathbf{r}_i + \lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s), \mathcal{C}) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_i(\mathbf{r}) v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Q(\mathbf{r}') \equiv V[q_i] \quad (\text{IX.29})$$

Henceforth the immersion free energy $F_{\alpha_i}^{(1)}(\mathbf{r}_i)$ of one quantum particle is related to the corresponding free energy $F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]$ for a classical extended wire which interacts with the classical plasma through the electrostatic interaction. The relation is

$$e^{-\beta F_{\alpha_i}^{(1)}(\mathbf{r}_i)} = \frac{1}{(2\pi\lambda_i^2)^{3/2}} \int D_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) e^{-\beta F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]} \quad (\text{IX.30})$$

with

$$e^{-\beta F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]} \equiv \langle e^{-\beta V[q_i]} \rangle_{U_0}, \quad (\text{IX.31})$$

where $\langle \rangle_{U_0}$ and $V[q_i]$ are defined in (IX.21) and (IX.29) respectively.

However, the term $\int_0^1 ds v_{CW}(\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \boldsymbol{\xi}_1(s), \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \boldsymbol{\xi}_2(s))$, which is associated with the direct interaction between the two quantum particles by the Feynman-Kac representation (IX.23) of the two-body matrix-element of the quantum Gibbs factor, cannot be reduced to an electrostatic energy such as $\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_1(\mathbf{r}) v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') q_2(\mathbf{r}')$. There appears an extra purely quantum term, which is independent from the classical plasma,

$$\begin{aligned} & \omega_{\alpha_1 \alpha_2}[\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \boldsymbol{\xi}_1, \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \boldsymbol{\xi}_2] \\ & \equiv e_1 e_2 \int_0^1 ds_1 \int_0^1 ds_2 [\delta(s_1 - s_2) - 1] v_{CW}(\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \boldsymbol{\xi}_1(s_1), \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \boldsymbol{\xi}_2(s_2)). \end{aligned} \quad (\text{IX.32})$$

The immersion free energy of the two quantum charges is expressed in terms of both the corresponding electrostatic free energy $F_{\text{elect}}^{(2)}[q_1, q_2]$ for two charge distributions $q_1(\mathbf{r})$ and $q_2(\mathbf{r})$ plus the quantum contribution $\omega_{\alpha_1\alpha_2}$,

$$e^{-\beta F_{\alpha_1\alpha_2}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{(2\pi\lambda_1^2)^{3/2}} \frac{1}{(2\pi\lambda_2^2)^{3/2}} \int D_w^0(\boldsymbol{\xi}_1; x_1) D_w^0(\boldsymbol{\xi}_2; x_2) \exp \left[-\beta \left\{ F_{\text{elect}}^{(2)}[q_1, q_2] + \omega_{\alpha_1\alpha_2}[\mathbf{r}_1 + \lambda_1\boldsymbol{\xi}_1, \mathbf{r}_2 + \lambda_2\boldsymbol{\xi}_2] \right\} \right] \quad (\text{IX.33})$$

with

$$e^{-\beta F_{\text{elect}}^{(2)}[q_1, q_2]} = \exp \left[-\beta \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_1(\mathbf{r}) v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') q_2(\mathbf{r}') \right] \times \langle \exp [-\beta \{ V[q_1] + V[q_2] \}] \rangle_{U_0} \quad (\text{IX.34})$$

Eventually, from the previous definitions, the effective potential $\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ between two quantum particles introduced in (IX.20) is related to an effective electrostatic potential

$$\Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2] \equiv F_{\text{elect}}^{(2)}[q_1, q_2] - \sum_{i=1,2} F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i] \quad (\text{IX.35})$$

between wires with random shapes plus a quantum contribution which is entirely independent from the classical plasma. Symmetry arguments imply that the immersion free energy $F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]$ depends only on the distance x_i from the wall and on the shape $\boldsymbol{\xi}_i$. $\Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2]$ appears if we introduce the measure with unit normalization, $\int \overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) = 1$,

$$\overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) \equiv \frac{e^{-\beta F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]}}{\int D_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) e^{-\beta F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]}} D_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i). \quad (\text{IX.36})$$

According to (IX.33) and (IX.35) we get

$$\exp [-\beta \Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{ext}}(x_1, x_2, \mathbf{y})] - 1 = \int \overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}_1; x_1) \int \overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}_2; x_2) \left\{ \exp [-\beta \{ \Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2] + \omega_{\alpha_1\alpha_2}(\mathbf{r}_1 + \lambda_1\boldsymbol{\xi}_1, \mathbf{r}_2 + \lambda_2\boldsymbol{\xi}_2) \}] - 1 \right\}. \quad (\text{IX.37})$$

IX.2.3 Origin of algebraic screening at large distances

According to known results about the classical regime for point particles, if ε_w is finite, $\Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2]$ is expected to behave as $1/y^3$ when y goes to infinity, whereas, if ε_w is infinite, $\Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2]$ decays faster than any inverse power law even along the wall [Mar88]. The $1/y^3$ fall-off for ε_w finite is inferred from the following sum rule for point charges [Jan82b],

$$\int_0^\infty dx \int_0^\infty dx' [\langle Q(\mathbf{r}) Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} - \langle Q(\mathbf{r}) \rangle \langle Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0}] \Big|_{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2| \rightarrow \infty} \sim -\frac{\varepsilon_w}{8\pi^2\beta} \frac{1}{y^3}. \quad (\text{IX.38})$$

with the same notations as in (IX.3). (IX.38) is derived by use of the linear response theory from the assumption that an infinitesimal external static charge spread on the wall surface is completely screened by a classical plasma in the limit where the spatial variations of the external charge are infinitely smooth. This sum rule does not depend on the choice of the short-distance regularization v_{SR} , because it only arises from the long range of the potential. The $1/y^3$ behavior of $\Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2]$ should remain valid after integration over the Brownian bridges ξ with the measure (IX.36),

$$-\beta \int \overline{D}_w(\xi_1; x_1) \int \overline{D}_w(\xi_2; x_2) \Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2] \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_w)}{y^3} \quad \text{if } \varepsilon_w \text{ is finite.} \quad (\text{IX.39})$$

Indeed, the Brownian bridge $\lambda_i \xi_i$ is confined to some finite area by the Gaussian weight involved in the Wiener measure $D_w^0(\xi_i; x_i)$, while $F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]$ vanishes far away from the distribution q_i . However, in the vicinity of an ideally conducting wall, the clustering is expected to be exponentially fast in all directions. In the following, we will recover that this is indeed the case in the weak-coupling limit.

Furthermore, for any kind of wall, the purely quantum term $\omega_{\alpha_1 \alpha_2}$ also generates a $1/y^3$ tail when y goes to infinity, while x_1 and x_2 are kept fixed. On one hand, $\omega_{\alpha_1 \alpha_2}$ decays at least as $1/r^3$ in all directions. The reason is that the property

$$\int_0^1 ds_1 \int_0^1 ds_2 [\delta(s_1 - s_2) - 1] f(s_1) = 0, \quad (\text{IX.40})$$

which is satisfied by any function f , ensures that in a large-distance Taylor expansion (namely for $y \gg x_1$, $y \gg x_2$ and $y \gg \lambda_i |\xi_i|$) only terms with at least one $\xi_1(s_1)$ and one $\xi_2(s_2)$ are not equal to zero. On the other hand, translation invariance is broken along the x axis so that $\int \overline{D}_w(\xi_i; x_i) [\xi_i]_x \neq 0$ whereas the corresponding averages in the directions parallel to the wall vanish. According to the value of $\partial^2 v_{CW}(x_1, x_2, \mathbf{y}) / \partial x_1 \partial x_2|_{x_1=x_2=0}$, for any value of ε_w ,

$$-\beta \int \overline{D}_w(\xi_1; x_1) \int \overline{D}_w(\xi_2; x_2) \omega_{\alpha_1 \alpha_2} [\mathbf{r}_1 + \lambda_1 \xi_1, \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \xi_2] \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{f_\omega(x_1, x_2; \varepsilon_w)}{y^3} \quad (\text{IX.41})$$

with

$$f_\omega(x_1, x_2; \varepsilon_w) = -\frac{2\varepsilon_w}{1 + \varepsilon_w} \beta e_1 e_2 \lambda_1 \lambda_2 A \left(\frac{x_1}{\lambda_1}, \frac{x_2}{\lambda_2} \right) \quad (\text{IX.42})$$

and

$$A \left(\frac{x_1}{\lambda_1}, \frac{x_2}{\lambda_2} \right) = \int_0^1 ds_1 \int_0^1 ds_2 [\delta(s_1 - s_2) - 1] \int \overline{D}_w(\xi_1; x_1) [\xi_1(s_1)]_x \int \overline{D}_w(\xi_2; x_2) [\xi_2(s_2)]_x. \quad (\text{IX.43})$$

The expression (IX.42) is also valid in the limit where ε_w becomes infinite.

The conclusion of the previous general arguments is that $\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{ext}}$ decays as $1/y^3$, whatever the electrical properties of the wall are, except that the tail is from purely quantum origin in the case $\varepsilon_w = \infty$. More precisely, the $1/y^3$ tail may be decomposed into two contributions: according to (IX.37), (IX.39), and (IX.41),

$$-\beta\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{ext}}(x_1, x_2, \mathbf{y}) \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{f_w(x_1, x_2; \varepsilon_w) + f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_w)}{y^3}, \quad (\text{IX.44})$$

where $f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_w)$ contains the classical tail and its “diffraction” corrections due to quantum dynamics, while $f_w(x_1, x_2; \varepsilon_w)$ is proportional to \hbar^2 and vanishes in the strict classical limit.

In order to obtain more explicit results, we shall consider a particular regime where two parameters are small. First, a limit of weak coupling (IX.10) between all charges will allow us to calculate Φ_{elect} . Afterwards, we will consider a subdomain of the weak-coupling regime where the quantum dynamical effects are not too strong in the sense that $\lambda_i \ll \xi_B$. Under this second assumption, the weight $\overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}_i; x_i)$, which involves the electrostatic immersion free energy of $q_i(\mathbf{r})$, is reduced to the normalized measure $\overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i)$ for free particles, and the averages giving $f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_w)$ and $f_w(x_1, x_2; \varepsilon_w)$ can be calculated up to second order in the parameter λ_i/ξ_B in some special regime.

IX.3 Weak coupling limit

For the sake of simplicity, the classical plasma is chosen to be a One-Component Plasma in the following. (All results are also true for a multicomponent plasma and are merely written with a larger number of indexes.) Every moving particle carries a charge e . At equilibrium, the particle density in the bulk is denoted by ρ . According to the local neutrality relation $\langle Q_{\text{bulk}}(\mathbf{r}) \rangle_{U_0} = 0$, which is always satisfied far from the wall [LL72], the charge density of the rigid background is equal to $-e\rho$. For a given density ρ , the difference between the classical OCP and an ideal gas is entirely characterized by the coupling constant

$$\Gamma \equiv \frac{\beta e^2}{a} \propto \left(\frac{a}{\xi_B} \right)^2, \quad (\text{IX.45})$$

where a and ξ_B are defined in (IX.10) and (IX.11), so that $\xi_B = 1/\sqrt{4\pi\beta\rho e^2}$.

IX.3.1 Electrostatic energies in the Debye self-consistent approximation

We just sum up the mainlines of the calculation while some details are given in Appendix A. By use of an expansion in q_i up to second order, the immersion free energies defined in (IX.31) and (IX.34) are expressed in terms of both the charge density

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle_{U_0} = e[\rho(x) - \rho] \quad (\text{IX.46})$$

and the charge-charge correlation function $\langle Q(\mathbf{r})Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} - \langle Q(\mathbf{r}) \rangle_{U_0} \langle Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0}$ in the classical plasma in the absence of the two quantum charges. In the vicinity of any wall the total density of moving species in a multicomponent plasma is not uniform. Indeed, on one hand,

the force per unit surface exerted by the wall on the fluid is opposite to the kinetic pressure $\rho(x=0)k_B T$ determined by the total density $\rho(x=0)$ of moving particles on the wall. On the other hand, this force must be balanced by the bulk pressure on the other side of a fluid slab between the plane $x=0$ and a parallel plane at x very large. Since the bulk pressure in the presence of interactions is not equal to its value $\rho k_B T$ in an ideal gas, $\rho(x=0) \neq \rho$ and there must be a nonuniform density profile $\rho(x)$. The result is also valid in the case of the OCP, though there is an extra electrostatic contribution from the background to the thermodynamical bulk pressure, because the latter is defined in such a way that the system remains neutral when its volume is varied [CFG80, Tot81]. Thus, it is convenient to express the charge-charge correlation function for the classical plasma in terms of the Ursell function $h_{cl,w}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$,

$$\langle Q(\mathbf{r})Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} - \langle Q(\mathbf{r}) \rangle_{U_0} \langle Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} = e^2 [\rho(x)\rho(x')h_{cl,w}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho(x)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] . \quad (\text{IX.47})$$

The mean-field approximation may be introduced by the same scheme as in the bulk. Let $e\phi_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ be the total potential created at \mathbf{r}' by a charge e located at \mathbf{r} and by its polarization cloud. The charge density of this cloud at \mathbf{r}'' is the excess charge $eh_{cl,w}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\rho(x'')$ with respect to the mean charge density $e[\rho(x'') - \rho]$ and

$$e\phi_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv ev_{cw}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' h_{cl,w}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')e\rho(x'')v_{cw}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (\text{IX.48})$$

v_{SR} is not involved in ϕ_w , because in the following the latter is only aimed to describe correlations at length scales that are larger than the mean interparticle distance a ; however, v_{SR} should be included in the description of thermodynamic quantities such as the profile density $\rho(x)$ (see Sec.2.1)]. The self-consistent mean-field approximation amounts to replacing $h_{cl,w}$ in (IX.48) by

$$h_{cl,MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv -\beta e^2 \phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{IX.49})$$

Thus the mean-field total potential $\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is the solution of the integral equation derived from the combination of (IX.48) and (IX.49),

$$\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_{cw}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \beta e^2 \int d\mathbf{r}'' \rho(x'')\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')v_{cw}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (\text{IX.50})$$

The combination of (IX.50) with the Poisson equation (IX.1) satisfied by v_{cw} (with the corresponding boundary conditions) shows that $\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ in the case of the Coulomb potential is the solution of the linearized Poisson-Boltzmann equation

$$\Delta_{\mathbf{r}'} \phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \kappa^2(x')\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{for } x' > 0. \quad (\text{IX.51})$$

with

$$\kappa(x') \equiv \sqrt{4\pi\beta\rho(x')e^2}. \quad (\text{IX.52})$$

ϕ_{MFW} obeys the same boundary conditions as v_{CW} , because it is also an electrostatic potential. Since $v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_{CW}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, according to Appendix A, the Coulomb mean-field free energy takes the general form

$$F_{\text{elect},w}^{(1)}[q_i] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_i(\mathbf{r}) v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e[\rho(x') - \rho] + F_{\text{elect},MFW}^{(1)}[q_i] + O(q_i^3), \quad (\text{IX.53})$$

where $O(q_i^3)$ denotes a term of order q_i^3 and the contribution of order q_i^2 reads

$$F_{\text{elect},MFW}^{(1)}[q_i] \equiv \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_i(\mathbf{r}) [\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] q_i(\mathbf{r}'). \quad (\text{IX.54})$$

At the lowest order in q , the mean-field value of $\Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2]$ defined in (IX.35) is

$$\Phi_{\text{elect},MFW}[q_1, q_2] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_1(\mathbf{r}) \phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') q_2(\mathbf{r}') \quad (\text{IX.55})$$

An extra assumption can be performed in the weak-coupling limit $\Gamma \ll 1$ of the coulombic mean-field approximation [Jan82a]: the profile density $\rho(x)$ is replaced by its uniform bulk value ρ in the whole half-space occupied by the plasma. The corresponding expression of ϕ_{MFW} will be called the Debye value ϕ_{DW} in the following. ϕ_{DW} is the exact value of ϕ_{MFW} at leading order in Γ and the correction to ϕ_{DW} arising from the nonuniformity of the profile density is of order $\Gamma^{3/2} \times [\phi_{DW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]$. Indeed, according to (IX.50), $\phi_{MFW} - \phi_{DW}$ is of order $-\beta e^2 \int dx'' [\rho(x'') - \rho] \phi_{DW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') v_{CW}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$ where ϕ_{DW} satisfies (IX.50) with $\rho(x'')$ replaced by ρ , while the relative correction $[\rho(x) - \rho]/\rho$ derived from ϕ_{DW} through the BGY equation proves to be only of order $\Gamma^{3/2}$ [Jan82a],

$$\rho(x) - \rho = \rho \times O(\Gamma^{3/2}). \quad (\text{IX.56})$$

(The latter result can also be readily inferred from the balance between the kinetic energy and the bulk pressure, whose Debye value differs from $\rho k_B T$ only through a term proportional to $(1/\xi_B)^3 \propto \rho \Gamma^{3/2}$ (see (IX.45)).) Half-integer powers in the coupling constant Γ arise from screening collective effects.

At the lowest order in Γ , only the second term in the r.h.s. of (IX.53) with ϕ_{MFW} replaced by ϕ_{DW} contributes to the immersion free energy. Indeed, (IX.53) arises from (A1) and, according to (IX.102), $\langle Q_D^{\text{ind}}(\mathbf{r}) \rangle_{U_0} = q_i \times O(\rho \Gamma)$ whereas, according to (IX.56), the charge density associated with $\rho(x) - \rho$ by (IX.46) is $\langle Q(x) \rangle_{U_0} = e \times O(\rho \Gamma^{3/2})$. As a consequence

$$F_{\text{elect},w}^{(1)}[q_i] = F_{\text{elect},DW}^{(1)}[q_i] \times [1 + O(\Gamma^{1/2})], \quad (\text{IX.57})$$

where the term of order $\Gamma^{1/2}$ arises from coupling effects, in particular from the corrections to the homogeneous density profile that are induced by Coulomb interactions. Besides, since the relative correction to ϕ_{DW} arising from the nonuniformity of the profile density is of order $\Gamma^{3/2}$ (see previous paragraph), the corresponding correction to $\Phi_{\text{elect},MFW}[q_1, q_2] - \Phi_{\text{elect},DW}[q_1, q_2]$ is of relative order $O(\Gamma^{3/2})$. However, we do not know the order of the corrections which go beyond the mean-field approximation and we can only state that

$$\Phi_{\text{elect},W}[q_1, q_2] = \Phi_{\text{elect},DW}[q_1, q_2] \times [1 + O(\Gamma^{1/2})] \quad (\text{IX.58})$$

The Debye potential ϕ_{DW} can be explicitly calculated as the solution of (IX.51) where $\kappa(x')$ is replaced by $\kappa = \sqrt{4\pi\beta\rho e^2} = 1/\xi_B$. As in the case of v_{CW} (see (IX.14)), ϕ_{DW} may be written in a single form for any value of the dielectric constant ε_W of the wall [UI79]. ϕ_{DW} appears as the sum of the solution $\phi_{D\text{bulk}}$ in the bulk

$$\phi_{D\text{bulk}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{IX.59})$$

plus a correction which, by itself, takes into account the presence of the wall. Indeed, because of translational invariance in the direction \mathbf{y} parallel to the wall, a Fourier transform in this direction allows one to reduce Eq.(IX.51) with second order partial derivatives to a one-dimensional equation with second order derivatives. Since the bulk solution $\phi_{D\text{bulk}}$ is a particular solution of the equation with the delta distribution, the solution of the corresponding homogeneous equation that may be added to $\phi_{D\text{bulk}}$ is entirely determined by the boundary conditions (far away from the wall and at the interface between the fluid and the wall). The explicit solution of (IX.51) depends on which side of the wall \mathbf{r} and \mathbf{r}' are. In the domain of interest, $x > 0$ and $x' > 0$,

$$\begin{aligned} \phi_{DW}(x, x', |\mathbf{y}|) &= \phi_{D\text{bulk}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &+ \int \frac{d^2\mathbf{k}_{//}}{2\pi} e^{-i\mathbf{k}_{//}\cdot\mathbf{y}} \frac{1}{\sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2}} \frac{\sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2} - \varepsilon_W |\mathbf{k}_{//}|}{\sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2} \sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2 + \varepsilon_W |\mathbf{k}_{//}|}} \times \exp \left[-\sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2} (x_1 + x_2) \right]. \end{aligned} \quad (\text{IX.60})$$

Only the amplitude of the Fourier transform of $\phi_{DW} - \phi_{D\text{bulk}}$ depends on the electrostatic properties of the wall. As in the case of $v_{CW} - v_{C\text{bulk}}$, the difference $\phi_{DW} - \phi_{D\text{bulk}}$ might also be interpreted in terms of image-charge distributions, each of which would be characterized by a wave vector, because the Fourier transform of (IX.59) restricted to the components of \mathbf{r} which are parallel to the wall reads

$$\phi_{D\text{bulk}}(x, x', \mathbf{k}_{//}) = 2\pi \frac{\exp \left[-\sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2} |x - x'| \right]}{\sqrt{\kappa^2 + \mathbf{k}_{//}^2}}. \quad (\text{IX.61})$$

We notice that, under the assumption that the external charge e_i is of order e , according to (IX.45), (IX.54) and (IX.60),

$$-\beta F_{\text{elect},DW}^{(1)}[q_i] = O(\Gamma^{3/2}). \quad (\text{IX.62})$$

Besides, the integrals of the exponential of $F_{\text{elect},DW}^{(1)}[q_i]$ and $\Phi_{\text{elect},DW}[q_1, q_2]$ with the measure $D_W^0(\boldsymbol{\xi}; x)$ are finite, in spite of the existence of attraction between plasma charges and images inside the wall, because the measure $D_W^0(\boldsymbol{\xi}; x)$ smoothes the corresponding short-distance singularities. Thus, the quantum free energies $F_{\alpha_i, DW}^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ and $F_{\alpha_1 \alpha_2, DW}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, defined in (IX.30) and (IX.33) and calculated in the Debye approximation, are finite.

IX.3.2 Algebraic electrostatic tails

For a dielectric or a plain wall, the small- $|\mathbf{k}_{//}|$ expansion of the integrand of $d^2\mathbf{k}_{//}/(2\pi)^2$ in (IX.60) contains nonanalytic terms in the components of $\mathbf{k}_{//}$ and the singularity at lowest order in $|\mathbf{k}_{//}|$ reads

$$-4\pi|\mathbf{k}_{//}| \times \varepsilon_w \frac{e^{-\kappa(x_1+x_2)}}{\kappa^2}. \quad (\text{IX.63})$$

Subsequently, according to the theory of distributions (see page 363 in Ref. [GS64]),

$$\phi_{DW}(x_1, x_2, |\mathbf{y}|) \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \frac{2}{y^3} \varepsilon_w \frac{e^{-\kappa(x_1+x_2)}}{\kappa^2}. \quad (\text{IX.64})$$

We notice that (IX.64) implies that the approximated charge correlation function given by (IX.47) with $h_{\text{cl}, DW}$ in place of $h_{\text{cl}, W}$ happens to obey the exact classical sum rule (IX.38). In the weak-coupling limit, according to (IX.57), $F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]$ tends to $F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i]$ where $F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i]$ is derived from (IX.54) and (IX.60) and depends only on x_i and ξ_i . In the same way, Φ_{elect} tends to $\Phi_{\text{elect}, DW}$ given by (IX.55) and (IX.60) and the coefficient of the corresponding $1/y^3$ tail (IX.39) tends to $f_{\text{elect}, DW}(x_1, x_2; \varepsilon_w)$,

$$f_{\text{elect}}(x_1, x_2; \varepsilon_w) = f_{\text{elect}, DW}(x_1, x_2; \varepsilon_w) \times \{1 + O(\Gamma^{1/2})\}. \quad (\text{IX.65})$$

According to (IX.28) and (IX.64),

$$f_{\text{elect}, DW}(x_1, x_2; \varepsilon_w) = -\beta e_1 e_2 \frac{2\varepsilon_w}{\kappa^2} \int_0^1 ds_1 \int_0^1 ds_2 \int \overline{D}_{DW}(\xi_1; x_1) \int \overline{D}_{DW}(\xi_2; x_2) \exp\left\{-\kappa(x_1 + \lambda_1[\xi_1(s_1)]_x + x_2 + \lambda_2[\xi_2(s_2)]_x)\right\} \quad (\text{IX.66})$$

In (IX.66) the measure in the weak coupling limit, \overline{D}_{DW} , is defined by (IX.36) with $F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]$ replaced by its Debye approximation (IX.54). (We notice that, according to (IX.60), when ε_w is finite and $\varepsilon_w \neq 1$, $F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i]$ tends to its bulk value only algebraically, as $1/x_i$, when x_i goes to infinity, whereas it decays exponentially fast when $\varepsilon_w = 1$.)

Contrarily, in the case of an ideally conducting wall, according to (IX.61), the expression (IX.60) gives

$$\phi_{DW}(x_1, x_2, |\mathbf{y}|)|_{\varepsilon_w=\infty} = \phi_{D\text{bulk}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \phi_{D\text{bulk}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2^*|) \quad (\text{IX.67})$$

for $x_1 > 0$ and $x_2 > 0$. (The latter result might also be directly retrieved from the image method for a potential that vanishes in the wall). Then $\phi_{DW}(x_1, x_2, |\mathbf{y}|)$ decreases exponentially fast in all directions in the plasma, in agreement with the general results recalled in Sec.2.3. (We notice that the immersion free energy $F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i]$, tends to its bulk value exponentially fast when x_i goes to infinity.) According to (IX.55) and symmetry arguments,

$$\begin{aligned}
& -\beta \int \overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}_1; x_1) \int \overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}_2; x_2) \Phi_{\text{elect}, DW}[q_1, q_2]|_{\varepsilon_W=\infty} \\
& \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} -2\beta\kappa e_1 e_2 \left[x_1 + \lambda_1 \int_0^1 ds \int \overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}_1; x_1) [\boldsymbol{\xi}_1]_x(s) \right] \\
& \quad \times \left[x_2 + \lambda_2 \int_0^1 ds \int \overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}_2; x_2) [\boldsymbol{\xi}_2]_x(s) \right] \times \frac{e^{-\kappa y}}{y^2}. \quad (\text{IX.68})
\end{aligned}$$

Eventually, no algebraic tail arises from $\Phi_{\text{elect}, DW}$ when the wall is an ideal conductor.

IX.4 Weakly delocalized quantum charges in the weak coupling limit

IX.4.1 More explicit path-integral measure

In the regime where $\kappa\lambda_i \ll 1$ the electrostatic immersion free energy $F_{\text{elect}, W}^{(1)}[q_i]$ of the distribution $q_i(\mathbf{r})$ with shape $\lambda_i \boldsymbol{\xi}_i(s)$ can be expanded around its value $F_{\text{cl}, W}^{(1)}(e_i; x_i)$ for a classical point particle whose charge e_i is equal to the total charge of the distribution $q_i(\mathbf{r})$. $\beta F_{\text{cl}, W}^{(1)}(e_i; x_i)$ is equal to the expression of $\beta F_{\text{elect}, W}^{(1)}[q_i]$ when $q_i(\mathbf{r})$ is replaced by $e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. According to (IX.57), the free energies in the weak-coupling limit are equal to their Debye approximations up to a relative correction of order $\Gamma^{1/2}$. Thus,

$$\beta F_{\text{elect}, W}^{(1)}[q_i] = \beta F_{\text{cl}, W}^{(1)}(e_i; x_i) + \left[\beta F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i] - \beta F_{\text{cl}, DW}^{(1)}(e_i; x_i) \right] \times [1 + O(\Gamma^{1/2})]. \quad (\text{IX.69})$$

According to (IX.62), the Debye approximation itself is of order $\beta\kappa e^2 = O(\Gamma^{3/2})$, and the scaling change $\mathbf{k}_{//} = \kappa \mathbf{u}$ shows that the expansion of $F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i]$ with respect to the dimensionless parameter $\kappa\lambda_i$ takes the form,

$$\beta F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i] = \beta F_{\text{cl}, DW}^{(1)}(e_i; x_i) + \Gamma^{3/2} \times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\kappa\lambda_i)^n C_n[\boldsymbol{\xi}_i; \kappa x_i] \right\}. \quad (\text{IX.70})$$

Subsequently, according to (IX.69),

$$\beta F_{\text{elect}, W}^{(1)}[q_i] = \beta F_{\text{cl}, W}^{(1)}(e_i; x_i) + O(\Gamma^{3/2} \kappa\lambda_i) \quad (\text{IX.71})$$

Since the classical free energies do not depend on the shape $\boldsymbol{\xi}_i$ by construction of the $\kappa\lambda_i$ -expansion, the normalized measures $\overline{D}_W(\boldsymbol{\xi}; x)$ and $\overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}; x)$ tend to the normalized free value $\overline{D}_W^0(\boldsymbol{\xi}; x)$ when $\kappa\lambda_i$ vanishes,

$$\overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}; x) = \overline{D}_W^0(\boldsymbol{\xi}; x) [1 + O(\Gamma^{3/2}(\kappa\lambda_i))], \quad (\text{IX.72})$$

as well as

$$\overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}; x) = \overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}; x) [1 + O(\Gamma^{3/2}(\kappa\lambda_i))] , \quad (\text{IX.73})$$

with

$$\overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}; x) = \frac{D_w^0(\boldsymbol{\xi}; x)}{1 - \exp[-2(x/\lambda)^2]} \quad (\text{IX.74})$$

according to (IX.27).

Subsequently, some path integrals can be performed explicitly. This is the case for the first and second moments of the free measure $\overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}; x)$ as well as for their integrals over the parameter s . Let us introduce the notations

$$\overline{\mu}^{(1)}(x_i/\lambda_i) \equiv \int_0^1 ds \int \overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) [\boldsymbol{\xi}_i(s)]_x \quad (\text{IX.75})$$

and

$$\overline{\mu}^{(2)}(x_i/\lambda_i) \equiv \int_0^1 ds \int \overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i) ([\boldsymbol{\xi}_i(s)]_x)^2, \quad (\text{IX.76})$$

where the dependence upon λ_i arises from the measure $\overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}_i; x_i)$. For the sake of conciseness, we set $\tilde{x} \equiv x/\lambda$. According to Appendix B,

$$\overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\tilde{x}^2 \text{Erfc}(\sqrt{2}\tilde{x})}{[1 - \exp(-2\tilde{x}^2)]}, \quad (\text{IX.77})$$

and

$$\overline{\mu}^{(2)}(\tilde{x}) = \frac{1}{6} + \frac{(2/3)\tilde{x}^2 e^{-2\tilde{x}^2} - \sqrt{2\pi} \tilde{x}^3 \text{Erfc}(\sqrt{2}\tilde{x})}{[1 - \exp(-2\tilde{x}^2)]}, \quad (\text{IX.78})$$

where the complementary error function is defined as

$$\text{Erfc}(u) \equiv 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u dt \exp[-t^2]. \quad (\text{IX.79})$$

These expressions for $\overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x})$ and $\overline{\mu}^{(2)}(\tilde{x})$ do tend to their respective bulk values 0 and 1/6 when \tilde{x} goes to infinity. Besides they take their maximum values at the origin: $\overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x} = 0) = \sqrt{\pi}/(2\sqrt{2})$ and $\overline{\mu}^{(2)}(\tilde{x} = 0) = 1/2$.

Eventually, we get explicit formulas for the $1/y^3$ tails in the double expansion $\Gamma \ll 1$ and $\kappa\lambda_i \ll 1$. According to (IX.73), the purely quantum term reads $f_\omega = f_\omega^* [1 + O(\Gamma^{3/2}\kappa\lambda_i)]$, where f_ω^* is given by (IX.42) with $\overline{D}_w^0(\boldsymbol{\xi}; x)$ in place of $\overline{D}_w(\boldsymbol{\xi}; x)$. The result is

$$f_{\omega}^*(x_1, x_2; \varepsilon_w) = -\beta e_1 e_2 \frac{2\varepsilon_w}{1 + \varepsilon_w} \lambda_1 \lambda_2 A^*(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) \quad (\text{IX.80})$$

with $A^*(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) = a(\tilde{x}_1; \tilde{x}_2) + a(\tilde{x}_2; \tilde{x}_1)$ and

$$\begin{aligned} a(\tilde{x}_1; \tilde{x}_2) = & \left\{ \text{Erfc}(\sqrt{2}\tilde{x}_1) \left[\left(\frac{1}{6} + \sqrt{\frac{\pi}{2}}\tilde{x}_1 + \frac{2}{3}\tilde{x}_1^2 \right) e^{-2\tilde{x}_2^2} - \frac{\pi}{4}\tilde{x}_1\tilde{x}_2 \text{Erfc}(\sqrt{2}\tilde{x}_2) \right] \right. \\ & - \frac{1}{3} e^{-2(\tilde{x}_1^2 + \tilde{x}_2^2)} \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\tilde{x}_1 + 1 \right) + \sqrt{\frac{2}{\pi}}\tilde{x}_1 \int_1^\infty du \frac{\sqrt{u^2 - 1}}{u} e^{-2\tilde{x}_1^2 u^2} \text{Erfc}(\sqrt{2}\tilde{x}_2 u) \\ & \left. - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}}\tilde{x}_1 e^{-2(\tilde{x}_1^2 + \tilde{x}_2^2)} \int_0^\infty du \frac{u^3}{(u^2 + 1)^{\frac{3}{2}}} e^{-2\tilde{x}_1^2 u^2} \text{Erfc}(\sqrt{2}\tilde{x}_2 u) \right\} \\ & \times \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \frac{1}{[1 - \exp(-2\tilde{x}_1^2)][1 - \exp(-2\tilde{x}_2^2)]}. \end{aligned} \quad (\text{IX.81})$$

We notice that $f_{\omega}^*(x_1, x_2; \varepsilon_w)$ is independent from the density. This property is linked to the fact that $\omega_{\alpha_1 \alpha_2}$ measures the difference between the electrostatic potential and the potential given by the Feynman-Kac formula (IX.24) even in the absence of classical plasma and f_{ω}^* is a zero-density limit in the sense that $\lambda_i \ll \xi_B$. The small- \tilde{x}_1 expansion of $A^*(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$ involves only even powers of \tilde{x}_1 . When both \tilde{x}_1 and \tilde{x}_2 tend to zero, $A^*(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$ tends to a finite constant. For a fixed \tilde{x}_2

$$A^*(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) \underset{\tilde{x}_1 \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{12} \tilde{x}_1 e^{-2\tilde{x}_1^2} \tilde{x}_2 \alpha(\tilde{x}_2) \quad (\text{IX.82})$$

where $\alpha(\tilde{x}_2) \sim \exp(-2\tilde{x}_2^2)$ when \tilde{x}_2 is also sent to infinity, while $\tilde{x}_2 \alpha(\tilde{x}_2)$ remains finite if \tilde{x}_2 vanishes.

IX.4.2 More restricted regime

According to (IX.65), the tail f_{elect} is calculated only at the leading order in Γ , where it is equal to $f_{\text{elect}, DW}$, with a relative correction of order $\Gamma^{1/2}$. Moreover, according to (IX.72), the $\kappa\lambda_i$ -expansions of $f_{\text{elect}, DW}$ derived from (IX.66) must be made up to an order lower than $\Gamma^{3/2}\kappa\lambda_i$ (for $i = 1, 2$) which is the order of the relative correction that is neglected in the expression (IX.72) of \overline{D}_{DW} . Under the extra assumption that $\Gamma^{1/2} \ll (\kappa\lambda_i)^2 \ll 1$, which implies that $\Gamma^{3/2} \ll \kappa\lambda$, the $\kappa\lambda_i$ -expansions of $f_{\text{elect}, DW}$ up to the second order included give the expansion of the exact value of f_{elect} up to a term $o(\kappa^2\lambda_i^2)$ of order higher than $\kappa^2\lambda_i^2$,

$$f_{\text{elect}} = f_{\text{elect}, DW}^* [1 + o(\kappa^2\lambda_i^2)] \quad (\text{IX.83})$$

The three conditions $\Gamma \ll 1$, $\kappa\lambda_i \ll 1$ and $\Gamma^{1/2} \ll (\kappa\lambda_i)^2$ correspond to the hierarchy of length scales

$$\frac{a}{\xi_B} \ll \left(\frac{\lambda_i}{\xi_B} \right)^2 \ll 1. \quad (\text{IX.84})$$

This implies that $a \ll \lambda_i \ll \xi_B$. In (IX.83)

$$f_{\text{elect},DW}^*(x_1, x_2; \varepsilon_W) = f_{\text{cl},DW}(x_1, x_2; \varepsilon_W) + f_{\text{diff},DW}^*(x_1, x_2; \varepsilon_W). \quad (\text{IX.85})$$

$f_{\text{cl},DW}/y^3$, which coincides with the value (IX.66) of $f_{\text{elect},DW}/y^3$ when $\lambda_i = 0$, is just the classical $1/y^3$ tail in the Debye approximation,

$$f_{\text{cl},DW}(x_1, x_2; \varepsilon_W) = -\beta e_1 e_2 \frac{2\varepsilon_W}{\kappa^2} e^{-\kappa(x_1+x_2)}. \quad (\text{IX.86})$$

The so-called diffraction correction $f_{\text{diff},DW}^*$ coincides with the sum of the first two terms in the $\kappa\lambda_i$ -expansion of (IX.66) when $\overline{D}_{DW}(\boldsymbol{\xi}; x)$ is replaced by $\overline{D}_W^0(\boldsymbol{\xi}; x)$,

$$f_{\text{diff},DW}^*(x_1, x_2; \varepsilon_W) = f_{\text{cl},DW}(x_1, x_2; \varepsilon_W) \times \left\{ -\kappa\lambda_1 \overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}_1) - \kappa\lambda_2 \overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}_2) \right. \quad (\text{IX.87})$$

$$\left. + \kappa^2 \left[\frac{\lambda_1^2}{2} \overline{\mu}^{(2)}(\tilde{x}_1) + \lambda_1 \lambda_2 \overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}_1) \overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}_2) + \frac{\lambda_2^2}{2} \overline{\mu}^{(2)}(\tilde{x}_2) \right] \right\} \quad (\text{IX.88})$$

The signs of these corrections depend on the order in $\kappa\lambda_i$.

IX.4.3 Comparison of the tails from various origins

In order to compare the amplitudes of the various tails, we consider their values for $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$ and for $x_1 = x_2 = x$. Let us denote the maximum value of $f_{\text{cl},DW}$ by $\max_{\text{cl},DW} \equiv -\beta e_1 e_2 2\varepsilon_W / \kappa^2$. For any finite value of ε_W , we consider the ratios

$$\frac{f_{\text{elect},DW}^*(x, x; \varepsilon_W)}{\max_{\text{cl},DW}} = e^{-2\kappa x} \left\{ 1 - 2\kappa\lambda \overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}) + (\kappa\lambda)^2 \left[\overline{\mu}^{(2)}(\tilde{x}) + (\overline{\mu}^{(1)}(\tilde{x}))^2 \right] \right\} \quad (\text{IX.89})$$

and

$$\frac{f_{\omega}^*(x, x; \varepsilon_W)}{\max_{\text{cl},DW}} = -(\kappa\lambda)^2 \frac{1}{1 + \varepsilon_W} A^*(\tilde{x}, \tilde{x}) \quad (\text{IX.90})$$

where the expressions in (IX.89) and (IX.90) are derived from (IX.80) and (IX.85). At the considered order in our double expansion with respect to Γ and $\kappa\lambda$ with $\Gamma^{1/2} \ll (\kappa\lambda)^2$, the ratio (IX.90) depends only on $\kappa\lambda$ (and not on Γ).

Since $\kappa\lambda \ll 1$, the total coefficient $f^*(x, x; \varepsilon_W) = f_{\text{elect},DW}^*(x, x; \varepsilon_W) + f_{\omega}^*(x, x; \varepsilon_W)$ nearly coincides with its classical value $f_{\text{cl},DW}(x, x; \varepsilon_W)$ at distances larger than a few de Broglie wavelengths λ and it falls off exponentially fast over the distance $\xi_B = 1/\kappa$. All quantum corrections are concentrated near the wall over a range of order $\lambda \ll \xi_B$, as shown in Fig.IX.1, where $\kappa\lambda = 0.1$ is yet not so small.

The first-order correction in \hbar arises only from the diffraction correction to the classical coefficient. It lowers the value of $f^*(x, x; \varepsilon_W)$ near the wall. This diffraction correction, of order $\kappa\lambda$, arises from the nonvanishing value of the first moment of $\boldsymbol{\xi}$ and tends to zero in the bulk where rotational symmetry is restored, as it can be checked by inspection of (IX.89)

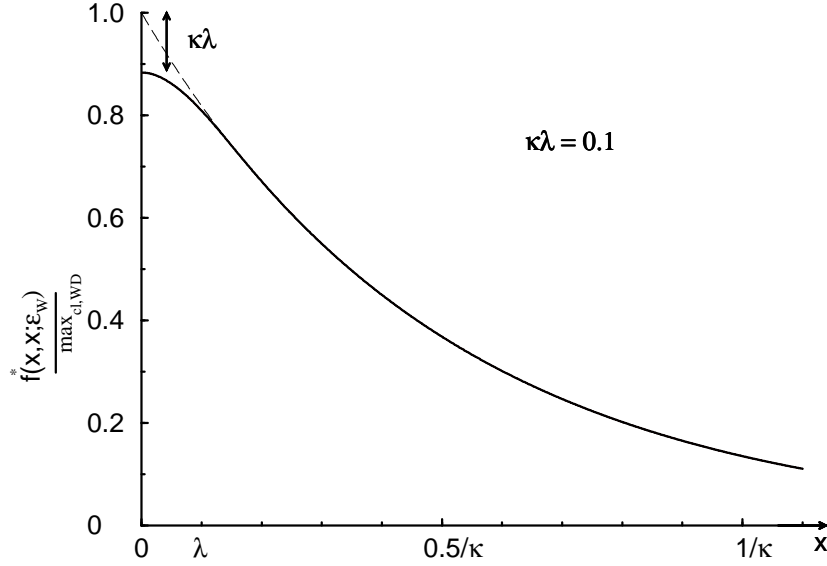


Figure IX.1: The profile of the global coefficient $f^*(x, x; \varepsilon_W) / \max_{cl, WD}$ of the $1/y^3$ tail of the correlation between the two quantum particles in the case $x_1 = x_2 = x$ and in the regime (IX.84) for $\kappa\lambda = 0.1$ and any finite value of ε_W . The slope at the origin does not vanish, contrarily to what might be inferred from the figure at the chosen scales.

and (IX.77). On the contrary, the diffraction correction of relative order $(\kappa\lambda)^2$ involves the second moment of ξ , which does not vanish far away from the wall. Thus, at large distances, the $(\kappa\lambda)^2$ -term in $f_{diff, DW}^*$ tends to $(\kappa\lambda)^2/6$ times $f_{cl, DW}$.

The purely quantum tail $f_\omega^*(x, x; \varepsilon_W)$ is completely negligible when ε_W is finite for two reasons. First $f_\omega^*(x, x; \varepsilon_W)$ is of relative order $(\kappa\lambda)^2$ with respect to the classical tail. Second, its amplitude is 10^2 times smaller than that of the diffraction correction at the same order in \hbar . In Fig. IV.81 a logarithmic scale is used to display all contributions on the same graph. However, when $\varepsilon_W = \infty$, only the quantum tail $f_\omega^*(x, x; \varepsilon_W)$ exists. The corresponding coefficient $A^*(\tilde{x}, \tilde{x})$ is shown in Fig. IV.81.

IX.5 Towards the description of the quantum system

For the sake of simplicity, we still consider a One-Component Plasma in the following. The model of two quantum charges embedded in a classical OCP in the vicinity of an ideal conductor is expected to mimic the behavior of correlations in a fully quantum but rather weakly degenerate OCP, where the de Broglie wavelength λ is equal to the one of the external charges in the model and the Debye length is $\xi = \xi_B$, with ξ_B defined after (IX.45). The two conditions $a \ll \xi$ and $\lambda \ll \xi$ used to obtain explicit expressions when $\varepsilon_W = \infty$ are compatible with the low-degeneracy condition $\lambda \ll a$. The inequality $a \ll \xi$ assumed in Section 3 only implies that the Coulomb coupling is weak, in which case the condition $\lambda \ll \xi$ used in Sec.4 is sufficient to obtain an explicit expression for the purely quantum part of the $1/y^3$ tail. [We notice that the condition $\lambda \ll \xi$ does not necessarily enforce the semiclassical condition in the weak-coupling regime, $\lambda \ll \Gamma a$ (see Sec.VI B of [Cor98a] for more details).] On the

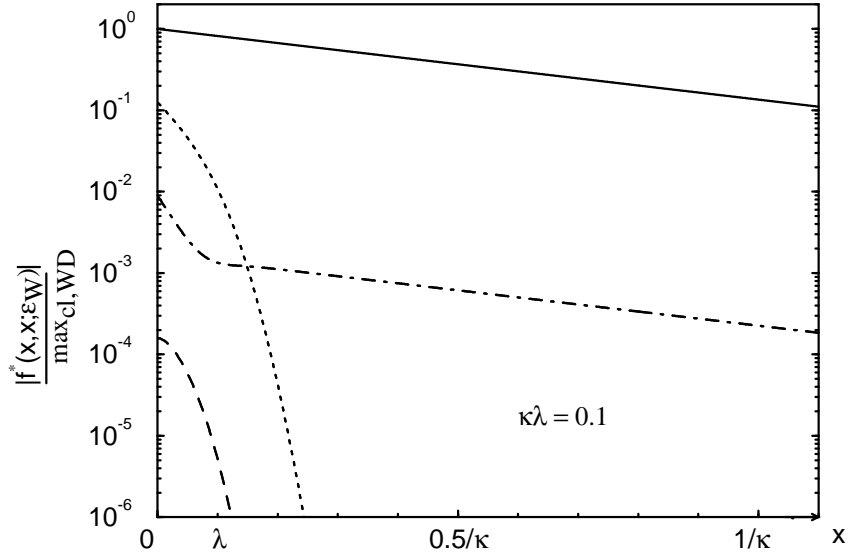


Figure IX.2: Absolute values of various terms in the \hbar -expansion of f^* . The solid line is the classical term, $f_{cl, DW}$. The dotted line is the \hbar term given by (IX.87), which is a purely diffraction term. The dash-dot line is the contribution (IX.88) at order \hbar^2 from diffraction effects, while the dashed line corresponds to the purely quantum term (IX.90) at the same order.

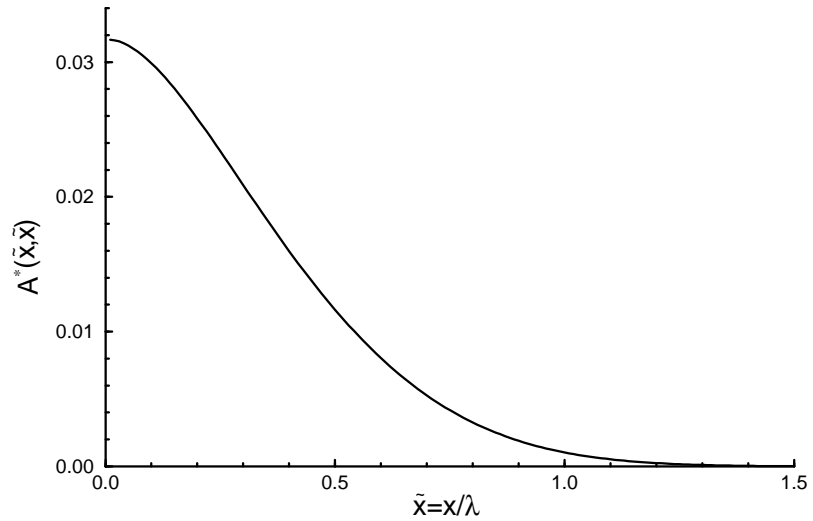


Figure IX.3: Universal coefficient $A^*(\tilde{x}, \tilde{x})$ in the purely quantum $1/y^3$ tail (IX.90). Only this part of the tail survives in the case of an ideally conductive wall.

contrary, in the case of a plain or dielectric wall, the explicit expressions of the $1/y^3$ tail in Sec.4.2 are obtained only in the regime $a \ll \lambda_i \ll \xi_B$, which is not a weakly-degenerate situation. Subsequently, in the following, we will restrict our study to a OCP in the vicinity of an ideal conductor in the weak-coupling and low-degeneracy limit (IX.13).

When exchange effects are negligible, and according to the formalism of Ref.[Cor96c], the quantum truncated two-body distribution function

$$\rho^{(2)T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') \right\rangle - \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}'), \quad (\text{IX.91})$$

where $\langle \dots \rangle$ denotes the statistical ensemble average, may be obtained from the density $\rho_w(x, \boldsymbol{\xi})$ and the Ursell function $h_w(x, x', \mathbf{y}; \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}')$ in a classical gas of closed filaments with random Brownian shapes $\lambda \boldsymbol{\xi}$ and which interact via the two-body potential given by the Feynman-Kac formula. The relation reads [Cor96c]

$$\rho^{(2)T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int D_w^0(\boldsymbol{\xi}; x) \int D_w^0(\boldsymbol{\xi}'; x') \rho_w(x, \boldsymbol{\xi}) \rho_w(x', \boldsymbol{\xi}') h_w(x, x', \mathbf{y}; \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \quad (\text{IX.92})$$

According to its definition $\rho_w(x, \boldsymbol{\xi}) \equiv \langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\boldsymbol{\xi}_i - \boldsymbol{\xi}) \rangle$, the density $\rho_w(x, \boldsymbol{\xi})$ near the wall is related to its bulk value $\rho_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\xi})$ through

$$\rho_w(x, \boldsymbol{\xi}) = \rho_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\xi}) e^{-\beta(F_{\text{elect},W}[q] - F_{\text{elect,bulk}}[q])}, \quad (\text{IX.93})$$

where $F_{\text{elect},W}[q]$ ($F_{\text{elect,bulk}}[q]$) is the classical immersion free energy of the filament defined by a formula analogous to (IX.31) where $\langle \dots \rangle_{U_0}$ is replaced by a Maxwell-Boltzmann average for the gas of filaments.

In the low-density regime (IX.13), where a weak-coupling restriction is added to the low-degeneracy condition, according to the analysis of [Cor98a],

$$\rho_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\xi}) = \rho \times [1 + "O(\rho)"] \quad (\text{IX.94})$$

where ρ is the quantum density of bulk particles and $"O(\rho)"$ is a term of order ρ which comes from various effects. More precisely, these are coupling corrections of order Γ^3 , diffraction effects of order $\Gamma(\lambda/a)^2$ and exchange contributions of order $(\lambda/a)^3$. All these terms are indeed negligible with respect to 1. On the other hand, under the weak-coupling hypothesis, the electrostatic immersion free energies are given by their Debye approximations which are of order $\Gamma^{3/2}/\beta$, as in (IX.62). An extra expansion can be performed because the condition $\lambda \ll \xi = 1/\kappa$ is fulfilled according to (IX.13). Then

$$e^{-\beta(F_{\text{elect},W}[q] - F_{\text{elect,bulk}}[q])} = [1 + O(\Gamma^{3/2} f(\kappa x))] [1 + O(\Gamma^{3/2} \kappa \lambda F(\kappa x, \boldsymbol{\xi}))] \quad (\text{IX.95})$$

where $O(\Gamma^{3/2} f(\kappa x))$ comes from coupling corrections in the classical expression $F_{\text{cl},W}(e) - F_{\text{cl,bulk}}(e)$ while $O(\Gamma^{3/2}(\kappa \lambda) F(\kappa x, \boldsymbol{\xi}))$, which is of order $\Gamma^2(\lambda/a)$, originates from quantum corrections to the previous classical coupling terms. Combination of (IX.93), (IX.94) and (IX.95) shows that, at leading order in Γ ,

$$\rho_w(x, \xi) \underset{\Gamma \ll 1}{\sim} \rho. \quad (\text{IX.96})$$

In the regime (IX.13), a phenomenological correlation $\rho_{\text{phen}}^{(2)T}(x, x', \mathbf{y})$ may be built as follows: one replaces the large-distance behavior of h_w in (IX.92) by $-\beta$ times the limit of the effective interaction $\Phi^{\text{ext}}(x, x', y; \xi, \xi')$ between two external classical filaments embedded in a classical plasma. The effective interaction is defined by a generalization of (IX.20) and the limit is calculated in the regime $\lambda \ll a \ll \xi_B$ and by replacing ξ_B by ξ . We recall that, since we have been able to calculate the expression in this limiting case only for an ideally conducting wall, we will restrict our phenomenological model to $\varepsilon_w = \infty$. Then the $1/y^3$ tail originates only from the purely quantum part ω in the immersion free energy of two filaments written in the last line of (IX.33). According to (IX.92) and (IX.96),

$$\rho_{\text{phen}}^{(2)T}(x, x', \mathbf{y}) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} -\beta \rho^2 \int D_w^0(\xi; x) \int D_w^0(\xi'; x') \omega(x, x', \mathbf{y}; \xi, \xi'). \quad (\text{IX.97})$$

The definition (IX.75) of $\bar{\mu}^{(1)}$ and the relation (IX.74) between D_w^0 and the corresponding normalized measure \bar{D}_w^0 allow to write the $1/y^3$ tail of (IX.97) as

$$\rho_{\text{phen}}^{(2)T}(x, x', \mathbf{y}) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} \rho^2 [1 - e^{-2x^2/\lambda^2}] [1 - e^{-2x'^2/\lambda^2}] \frac{f_\omega^*(x, x'; \varepsilon_w = \infty)}{y^3}. \quad (\text{IX.98})$$

where $f_\omega^*(x, x'; \varepsilon_w = \infty)$ is given in (IX.80).

Anyway, even in the low-density limit, the exact amplitude $f_{\text{qu}}(x, x', \varepsilon_w)$ for the quantum many-body problem likely involves not only the direct interaction between the quantum particles at x and x' , but also quantum interactions involving one or two other charges in the plasma. Since the model of two external quantum charges in a bath where all particles are classical cannot incorporate the latter coupling effects involving more than two quantum charges, an exact many-body calculation is required. This remark is supported by a comparison already made for bulk correlations derived either from the solvable model or from an exact calculation for the many-body problem in the low-density limit (IX.13) [Cor98b]. For instance, at the first order in density, the coefficient of the exact $1/r^6$ tail in the bulk contains corrections to the value predicted by the solvable model: the effective interaction is not only a direct effect but it is partially conveyed by one or two intermediate charges which are classically screened from one of the particles at x or x' . (However, the root of the $1/r^6$ tail is the same in both calculations.) In the presence of a uniform magnetic field, the leading $1/r^5$ tail derived from the model happens to coincide with the exact result, but this coincidence originates from compensations involving indirect interactions and seems to arise from the purely quantum-statistical origin of magnetic effects.

IX.6 Conclusion

The model exhibits the following relation between the large-distance behaviors of correlations and the structure of polarization clouds. At classical thermal equilibrium, the static *bulk* distribution functions (with some proper truncations) decrease faster than any inverse

power of the relative distances when the latter become large [BF80]. The so-called *exponential clustering* means that the average configurations of the particles in the plasma are such that all the multipoles of a set of particles plus its surrounding polarization cloud vanish [Mar88, GLM80]. However, *in the vicinity of a wall*, this “perfect” screening is partially canceled by an *electrostatic-geometric* effect: the deformation of the polarization cloud. This deformation with respect to the “perfect” arrangement generates a nonvanishing mean dipole between a particle and its polarization cloud in the direction perpendicular to the wall, though the corresponding total mean charge still vanishes. When the wall is a plain wall the effect is purely geometric, whereas some surface polarization charge appears inside walls with electrical properties. The resulting effective dipole-dipole interaction is reflected in the algebraic $1/y^3$ fall-off of the position-position correlation in the direction parallel to the wall when the latter is a plain wall or a dielectric one [Jan82a]. However, in the vicinity of an ideally conductive boundary, the cloud generated by the influence phenomenon inside the conductive wall fits with the polarization cloud created by the plasma charges so perfectly that the effective interaction between the plasma particles decreases faster than any inverse power-law (as in the bulk).

Contrarily, in quantum regimes, screening is always *algebraic*, even in the bulk, because intrinsic quantum position fluctuations destroy the perfect arrangement of classical average configurations. In the bulk, rotational invariance and the harmonicity of the Coulomb potential specific to the definition (IX.1) enforce a $1/r^6$ tail (in some sense, only the squared fluctuations of dipole-dipole interactions survive) [Cor96b, Cor97b]. On the other hand, in the vicinity of a wall the previous geometrical effect arises again and (nonsquared) $1/y^3$ dipolar interactions survive after averaging over microscopic configurations with quantum fluctuations, even in the vicinity of an ideally conducting wall.

IX.7 Appendix A

In this appendix we derive the expressions (IX.53)-(IX.54) and (IX.55) for the immersion free energies in the classical weak-coupling limit. These values are derived from the expansion of the definitions (IX.31) and (IX.34) with respect to βq_i up to second order. The expansion is combined with a self-consistent mean-field approximation for the correlations in the classical plasma in the absence of the external charge distributions $q_i(\mathbf{r})$.

For any potential $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ the linear and quadratic terms in the expansion of $F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i]$ with respect to $q_i(\mathbf{r})$ read

$$F_{\text{elect}}^{(1)}[q_i] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_i(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_i(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Q^{\text{ind}}(\mathbf{r}'; q_i). \quad (\text{IX.99})$$

In (IX.99) the expression of the charge density $Q^{\text{ind}}(\mathbf{r}'; q_i)$ induced by $q_i(\mathbf{r})$ is that given by the linear response theory,

$$\begin{aligned} Q^{\text{ind}}(\mathbf{r}'; q_i) &= -\beta \langle [Q(\mathbf{r}') V[q_i]]_{U_0} - \langle Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} \langle V[q_i] \rangle_{U_0} \\ &= -\beta \int d\mathbf{r}^* \int d\mathbf{r}'' [\langle Q(\mathbf{r}') Q(\mathbf{r}^*) \rangle_{U_0} - \langle Q(\mathbf{r}') \rangle_{U_0} \langle Q(\mathbf{r}^*) \rangle_{U_0}] \\ &\quad \times v(\mathbf{r}^*, \mathbf{r}'') q_i(\mathbf{r}''). \end{aligned} \quad (\text{IX.100})$$

A similar scheme leads to

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{elect}}[q_1, q_2] + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_1(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') q_2(\mathbf{r}') \\ = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' [q_1(\mathbf{r}) Q^{\text{ind}}(\mathbf{r}'; q_2) + q_2(\mathbf{r}') Q^{\text{ind}}(\mathbf{r}; q_1)] v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (\text{IX.101})$$

In the self-consistent meanfield approximation, the basic assumption has been formulated in Sec.3.1 in terms of the total potential ϕ_w created by a charge and its polarization cloud. (It is equivalent to approximate the exact direct correlation function by $-\beta e^2 v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, as mentioned in Ref.[Jan82a].) ϕ_{MFW} is the solution of the integral equation (IX.50). Comparison of (IX.100) with (IX.47), (IX.49), and (IX.50) shows that

$$Q_{MF}^{\text{ind}}(\mathbf{r}') = -\beta e^2 \rho(x') \int d\mathbf{r}'' \phi_{MFW}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') q_i(\mathbf{r}''). \quad (\text{IX.102})$$

In the case of the Coulomb potential, the second term in (IX.99) can be simplified by insertion of the meanfield expression (IX.102) and use of a symmetry property. Indeed, by definition $\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is real while, according to the equations (IX.51) and

$$\varepsilon_w \Delta_{\mathbf{r}'} \phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{for } x' < 0 \quad (\text{IX.103})$$

together with the boundary conditions, $\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is also the Green function of a self-adjoint operator acting on \mathbf{r}' . Thus $\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is a symmetric function of its arguments, as well as $v_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$,

$$\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \phi_{MFW}(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (\text{IX.104})$$

Therefore

$$\int d\mathbf{r}' \rho(x') v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{MFW}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \int d\mathbf{r}' \rho(x') \phi_{MFW}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') v_{CW}(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (\text{IX.105})$$

and by using again (IX.50) together with (IX.102), we obtain

$$\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' q_i(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Q_{MF}^{\text{ind}}(\mathbf{r}'; q_i) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'' q_i(\mathbf{r}) [\phi_{MFW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') - v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')] q_i(\mathbf{r}''). \quad (\text{IX.106})$$

Similarly, the combination of the latter equation with (IX.101) leads to the value (IX.55) for the effective electrostatic interaction between two charge distributions.

IX.8 Appendix B

In this appendix, we calculate the first and second moments of a Brownian bridge in the vicinity of a wall. In fact the value of $\bar{\mu}^{(1)}(\tilde{x})$ can be directly inferred from Eq.(2.15) of Ref.[Jan80]. Two properties are used.

First, the link between the path integral and the Heisenberg representation in imaginary time reads

$$\frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{1/2}} \int D_w^0([\xi]_x; x_1) \lambda[\xi(s)]_x \equiv \langle x_1 | e^{-\beta[\hat{h}_0 + U_W(\hat{x})]} [\hat{x}(s) - x_1] | x_1 \rangle, \quad (\text{IX.107})$$

where \hat{h}_0 is defined in (IX.26). In (IX.107) $\hat{x}(s)$ is an operator in Heisenberg representation

$$\hat{x}(s) \equiv e^{\beta s[\hat{h}_0 + U_W(\hat{x})]} \hat{x} e^{-\beta s[\hat{h}_0 + U_W(\hat{x})]}. \quad (\text{IX.108})$$

By inserting the closure relation, we get

$$\begin{aligned} \langle x_1 | e^{-\beta[\hat{h}_0 + U_W(\hat{x})]} [\hat{x}(s) - x_1] | x_1 \rangle \\ = -x_1 g_{0,w}(x_1, x_1, 1) + \int_0^{+\infty} dx' g_{0,w}(x_1, x', 1-s) x' g_{0,w}(x', x_1, s). \end{aligned} \quad (\text{IX.109})$$

Second, $g_{0,w}(x', x_1, s)$ is merely given by the image method [Jan80]. Indeed, we look for a function that obeys the same equation as the bulk solution with the only difference that it vanishes on the wall and it is set equal to zero inside the wall as soon as x or x' becomes negative. The function which obeys the last property and which reads

$$g_{0,w}(x, x'; s) = g_{0,\text{bulk}}(x - x'; s) - g_{0,\text{bulk}}(x + x'; s) \quad (\text{IX.110})$$

for $x > 0$ and $x' > 0$ clearly satisfies all requirements. In (IX.110), the bulk solution reads

$$g_{0,\text{bulk}}(x - x'; s) = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{1/2}} \frac{\exp[-|x - x'|^2/(2\lambda^2 s)]}{\sqrt{s}}. \quad (\text{IX.111})$$

By combination of (IX.107) and (IX.109) with (IX.110) and by using the definition of the complementary error function recalled in (IX.79), we get

$$\begin{aligned} \int D_w^0([\xi]_x; x_1) [\xi(s)]_x = \tilde{x}_1 \left[2s e^{-2\tilde{x}_1^2} - \text{Erfc} \left(\frac{1}{\sqrt{2s(1-s)}} \tilde{x}_1 \right) \right. \\ \left. + (1-2s) e^{-2\tilde{x}_1^2} \text{Erfc} \left(\frac{1-2s}{\sqrt{2s(1-s)}} \tilde{x}_1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{IX.112})$$

where $\tilde{x} \equiv x/\lambda$. The integrals over s involved in the definitions of $\bar{\mu}^{(1)}$ and $\bar{\mu}^{(2)}$ are performed by means of an integration by parts (in order to eliminate the functions Erfc). Then the

changes of variables $u = 1/\sqrt{2s(1-s)}$ for $0 \leq s \leq 1/2$ and next $v^2 = u^2 - 2$ are used. The final result is obtained from the representation

$$\text{Erfc}(xy) = \frac{2x}{\pi} e^{-x^2 y^2} \int_0^\infty dt \frac{e^{-t^2 y^2}}{t^2 + x^2}, \quad (\text{IX.113})$$

which is valid when the real part of y^2 is strictly positive. Eventually, the value (IX.77) of $\bar{\mu}^{(1)}(\tilde{x})$ is derived from (IX.112) and the normalization given in (IX.74).

The same scheme is used for calculating $\int D_W^0([\xi]_x; x_1) [\xi(s)]_x^2$. The latter moment and the first one appear in the path integral representation of the matrix element

$$\frac{\sqrt{2\pi}}{\lambda} \langle x_1 | e^{-\beta[\hat{h}_0 + U_W(\hat{x})]} [\hat{x}(s)]^2 | x_1 \rangle. \quad (\text{IX.114})$$

According to the value (IX.110) of the free propagator, the matrix element is readily computed with the result

$$\tilde{x}_1^2 [1 - e^{-2\tilde{x}_1^2}(2s-1)^2] + s(1-s)(1 - e^{-2\tilde{x}_1^2}). \quad (\text{IX.115})$$

The value (IX.78) of $\bar{\mu}^{(2)}(\tilde{x})$ is derived from (IX.115) in a straightforward way.

IX.9 ERRATUM

Une erreur sur l'ordre de grandeur d'une contribution à l'énergie libre de plongement d'une distribution de charge extérieure $q_i(\mathbf{r})$, dans un plasma coulombien classique nous a conduit à restreindre abusivement le domaine de validité de nos résultats, par ailleurs non erronés. Plus précisément, si q_i est du même ordre de grandeur que la charge typique d'une espèce dans le plasma, e , le terme d'interaction entre $q_i(\mathbf{r})$ et le potentiel électrostatique créé par la double couche électrique, $\Phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' v_{CW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e [\rho(x') - \rho]$, est du même ordre de grandeur, à savoir $\Gamma^{3/2}/\beta$, que le terme d'énergie propre calculé dans une approximation de champ moyen et défini dans (IX.54). Par conséquent, il faut ajouter dans la définition (IX.54) de l'énergie libre de plongement à l'approximation du champ moyen $F_{\text{elect}, MFW}^{(1)}$ la contribution $\int d\mathbf{r} q_i(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r})$. De même $\langle Q_D^{\text{ind}}(\mathbf{r}) \rangle_{U_0} = q_i \times \mathcal{O}(\rho \Gamma^{3/2})$ et non pas $q_i \mathcal{O}(\rho \Gamma)$ comme indiqué avant (IX.57). Ainsi, dans (IX.57), la correction relative à l'énergie libre de Debye $F_{\text{elect}, DW}^{(1)}[q_i]$ (corrigée en incluant le terme en Φ) est seulement d'ordre $\Gamma^{3/2}$ (et non pas $\Gamma^{1/2}$) et toutes les corrections $\mathcal{O}(\Gamma^{1/2})$ dans la suite de l'article sont en fait des corrections $\mathcal{O}(\Gamma^{3/2})$. Par conséquent le régime plus restreint de la section IX.4, où les corrections d'ordre $(\kappa \lambda_i)^2$ sont plus importantes que les corrections à l'énergie libre de plongement de Debye, correspond en fait seulement à $(\kappa \lambda_i)^2 \gg \Gamma^{3/2}$ (et non pas $(\kappa \lambda_i)^2 \gg \Gamma^{1/2}$) : (IX.84) doit être remplacée par :

$$\frac{a}{\xi_D} \ll \left(\frac{\lambda_i}{a} \right)^2 \quad (\text{IX.116})$$

Cette nouvelle condition n'implique pas que a soit négligeable devant λ_i . Par conséquent les expressions obtenues dans la section IX.4.2 auraient pu servir à construire un modèle phénoménologique pour un plasma faiblement dégénéré ($\lambda \ll a$) au voisinage d'une paroi diélectrique comme cela a été fait dans la section IX.5, mais seulement au voisinage d'une paroi conductrice.

Chapitre X

Quantum coulomb screening in the vicinity of a wall

J.-N. Aqua and F. Cornu

JOURNAL DE PHYSIQUE IV FRANCE, Vol. **10**, p. 441, 2000.

Abstract The static position correlation in a quantum Coulomb plasma is studied at large distances in the vicinity of a wall. Three kinds of walls are considered: a wall without electrostatic properties, a dielectric, and a conductor. At large separations y along the wall, the correlation exactly decays as $1/y^3$, though no algebraic tail exists for classical charges near a conductor. This tail originates from thermal statistical and intrinsic quantum fluctuations of screening clouds which are deformed by geometric constraint due to the wall and by the charges induced by influence inside a wall with electrical properties. The coefficient of the $1/y^3$ tail can be calculated explicitly in a weak-coupling and low-degeneracy limit. Then, classical, diffraction and purely quantum contributions are disentangled.

X.1 Definitions

We consider a fluid of point charges in the vicinity of a hard wall. The electrostatic properties of this impenetrable surface are described only at a macroscopic level by the relative dielectric constant ϵ_w . When $\epsilon_w = 1$ the “plain” wall has no electrostatic response, a finite value of $\epsilon_w \neq 1$ corresponds to a dielectric material and the limit $\epsilon_w = +\infty$ describes a conductor. The system of charges is described at a microscopic level by statistical mechanics as a quantum non-relativistic multicomponent Coulomb plasma. Each species α of particles is characterized by a charge e_α , a mass m_α and a spin S_α . For instance, such a quantum plasma is realized in a semiconductor by the gas of electrons and holes in the vicinity of another material or an electrode.

The quantum Hamiltonian of the system is the sum of the non-relativistic kinetic energies for each particle, the one-body repulsive potentials which prevent particles from entering the wall, the self-energies of charges due to the possible electrostatic response of the wall, plus a sum of Coulomb pair interactions. The Coulomb interaction between two unit charges at points \mathbf{r}_i and \mathbf{r}_j , $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, is determined by Poisson equation, $\Delta_{v\mathbf{r}_i} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -4\pi\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ and boundary conditions. The latter ones state that the electric potential and the normal component of the electric displacement are continuous at the wall, while the interaction vanishes far away from the interface between the plasma and the wall. Whatever value ϵ_w

takes,

$$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1 - \epsilon_w}{1 + \epsilon_w} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^*|}. \quad (\text{X.1})$$

It is the sum of the vacuum potential, plus a contribution entirely determined by the boundary conditions at the interface and which disappears only in the case of a plain wall where there is no influence phenomenon. This response term may be interpreted as the vacuum Coulomb potential created by an “image” charge equal to $(1 - \epsilon_w)/(1 + \epsilon_w)$ and located at the point \mathbf{r}_j^* symmetric to \mathbf{r}_j with respect to the plane interface. The main question which we address in the present paper is the influence of quantum position fluctuations upon the screening properties of correlations along the wall.

X.2 Known results about classical plasmas

X.2.1 Profile density

When particles obey classical dynamics, a hard-core potential must be introduced in order to prevent the collapse between charges with opposite signs, whether these charges are real particles or electric images inside the wall. The two independent dimensionless parameters are the packing fraction $(\sigma/a)^3$ and the coupling parameter $(a/\xi_D)^2$, where σ is the particle diameter and a denotes the averaged interparticle distance. The Debye length ξ_D is the screening scale arising from Coulomb collective effects; at the inverse temperature $\beta = 1/k_B T$, where k_B is Boltzmann constant, $\xi_D = 1/\sqrt{4\pi\beta \sum_\alpha \rho_\alpha e_\alpha^2}$, where ρ_α denotes the bulk density of species α .

In the case of a classical ideal gas, the density profile is uniform everywhere. Interactions break this uniformity in the vicinity of the wall and the density tends to its bulk value only at a distance from the wall equal to a few ξ_D 's [RBR85, Tot81]. In the weak-coupling limit (where $a \ll \xi_D$), the density profile may be calculated exactly [Jan82b]. The relative difference between the density near the wall (at $x = \sigma$) and its bulk value is of order $(a/\xi_D)^3$ when $\epsilon_w = 1$.

X.2.2 Classical correlations

In the bulk, because of rotational invariance, the averaged dipole carried by a charge and its screening cloud vanishes so that there is no dipole-dipole effective interaction. Moreover, Poisson equation enforces that even the fluctuations of instantaneous dipole-dipole interactions do not survive after statistical averaging and the effective bulk correlations exhibit a classical exponential clustering [BF80].

In the vicinity of a wall, rotational invariance is broken. If the wall is made of a plain material, the only effect is the geometric deformation of screening clouds by the presence of the interface. The set made by a charge plus its screening cloud is neutral but it carries a non-vanishing averaged dipole. Consequently, the correlation between two points, at respective distances x_1 and x_2 from the wall and separated by y parallel to the wall, is ruled by an effective $1/y^3$ dipole-dipole interaction when $y \rightarrow \infty$. When the wall has dielectric response properties ($\epsilon_w \neq 1$) the set made by a charge plus its screening cloud carries a net charge which is opposite to the global charge of the corresponding induced microscopic charge distribution inside the wall only when $\epsilon_w = +\infty$. If ϵ_w is finite, in spite of the electrostatic

response of the dielectric wall, dipole-dipole interactions along the wall are only partially screened. In the weak coupling limit, the classical two-body truncated distribution function behaves as

$$\rho_{\alpha_1\alpha_2}^{T(2)\text{cl}}(x_1, x_2, \mathbf{y}) \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \rho_{\alpha_1} \rho_{\alpha_2} h_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{cl,as}}(x_1, x_2, \mathbf{y}) [1 + O((a/\xi_D)^3)] \quad (\text{X.2})$$

For $0 < \epsilon_w < \infty$,

$$h_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{cl,as}}(x_1, x_2, \mathbf{y}; \epsilon_w) = -2\beta e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} \epsilon_w \xi_D^2 \exp[-(x_1 + x_2)/\xi_D] / y^3 \quad (\text{X.3})$$

The electrostatic response of a dielectric wall only renormalizes the amplitude of the $1/y^3$ tail calculated for a plain wall. From a technical point of view, this tail shows up because continuity boundary conditions give rise to a non-analytic term at the first order in the norm of the wave vector in the Fourier transform of $h_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{cl,as}}$ parallel to the wall.

On the contrary, in the case of a conductor, the geometrical deformation of the screening cloud is exactly compensated by the presence of the influence surface charge in the wall. Boundary conditions have the same effect as rotational invariance in the bulk and the perfect Coulomb screening is restored: correlations decay faster than any inverse power law of y . In the weak coupling limit, it behaves as

$$h_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{cl,as}}(x_1, x_2, \mathbf{y}; \epsilon_w = \infty) = -2\beta e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} x_1 x_2 \exp[-y/\xi_D] / (\xi_D y^2) \quad (\text{X.4})$$

X.3 Quantum properties

X.3.1 Profile

When particles obey quantum dynamics and when at least all charges with a given sign are fermions, classical collapse is avoided [DL67, DL68]. There is no longer need to introduce any short-distance cut-off, but there appears another fundamental length, the thermal de Broglie wavelength $\lambda_\alpha \equiv \sqrt{(\beta\hbar^2)/m_\alpha}$, where \hbar is Planck constant. Since wave functions have to vanish at the wall, the density also goes to zero at the origin and the associated quantum effect is localized over a distance λ_α from the wall.

X.3.2 Correlations

When fluctuations obey quantum dynamics there is no more exponential screening of effective squared interactions between the instantaneous dipoles carried by every charge and its screening cloud. Indeed, the uncertainty principle prevents the complete screening specific to the potential which obeys Poisson equation in the vacuum and $1/r^6$ bulk effective interactions survive after statistical averaging [AM89, CM91, Cor96b]. In the weak-coupling limit, the tail in a symmetric two-component plasma (where $|e_{\alpha_1}| = |e_{\alpha_2}| \equiv e$) reads [Cor96a]:

$$h_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{bulk,as}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{960} \beta^4 \hbar^4 e^4 \left[\frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right]^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} \quad (\text{X.5})$$

In (X.5) m_+ (m_-) denotes the mass of positive (negative) charges.

X.4 Formalism

A formalism especially adequate for exhibiting the role played by quantum position fluctuations upon large-distance properties uses the Feynman-Kac formula [AM89, Cor96a]. For instance, in the case of two particles, the diagonal matrix element of the Gibbs factor operator is expressed as the integral over all possible Brownian closed paths ξ_1 and ξ_2 with $\xi_i(s=0) = \xi_i(s=1) = \mathbf{0}$ of the exponential of a functional interaction $-\beta\mathcal{V}(\xi_1, \xi_2) = -\beta e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} \int_0^1 ds v(\mathbf{r}_i + \lambda_i \xi_i(s), \mathbf{r}_j + \lambda_j \xi_j(s))$, where s is a dimensionless parameter. \mathcal{V} is the Coulomb interaction between line elements with the same abscissa s . The repulsion of the wall is entirely taken into account in the path measure $D_{\text{wall}}[\xi; x]$. In the bulk, this measure is uniform and, by virtue of rotational invariance, $\int D_{\text{bulk}}[\xi] \xi = \mathbf{0}$. Near the wall, the allowed closed paths are geometrically constrained by the presence of the wall. The integrated measure vanishes on the wall because $\int D_{\text{wall}}[\xi; x] = 1 - \exp[-2x^2/\lambda_\alpha^2]$, while the averaged component of the Brownian path which is normal to the wall does not vanish, $\int D_{\text{wall}}[\xi; x] [\xi]_x \neq 0$.

The Brownian paths describe intrinsic quantum fluctuations. The crucial point for screening is that a line element of a path interacts with only one line element of another path and not with all its line elements, as it would be the case for the electrostatic interaction between uniformly charged wires.

Thanks to the Feynman-Kac formula, a *quantum* system of *point* particles with *Fermi/Bose* statistics is equivalent to a *classical* system of *loops* with random shapes and *Boltzmann* statistics. Then standard methods of statistical mechanics for classical fluids can be used [Gin65]. For instance, some kind of density expansions can be derived from generalized Mayer graphs for the system of loops [Cor96c].

The divergences due to the long range of the Coulomb interaction are exactly resummed by a generalization of the method introduced by Meeron [Mee58] for classical electrolytes, and we get Mayer graphs with resummed integrable bonds for the loop system [Cor96c]. Three kinds of resummed bonds are introduced for the present system and correspond to three aspects of the effective large-distance interactions.

- First, the “charge-charge” resummed interaction $e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ between the total loop charges is the solution of an integral equation similar to that obeyed by the classical Debye potential – which may be viewed as a mean-field effective interaction between point charges – with the only difference that the uniform Debye weight κ_D is replaced by a function $\kappa_D(x)$ which tends to κ_D when x enters the bulk region:

$$[\Delta_{\mathbf{r}_i} - \kappa_D^2(x_i)] \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -4\pi\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (\text{X.6})$$

where $\kappa_D(x) \equiv \sqrt{4\pi\beta \sum_\alpha \rho_\alpha(x) e_\alpha^2}$. Consequently, though ϕ involves two scales, ξ_D and λ , it has the same decay properties as the classically screened Ursell function $h_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{cl}}(x_1, x_2, y)$. When the wall is a conductor, ϕ decays exponentially fast in all allowed directions, in particular along the surface. If ϵ_w is finite, ϕ falls off as $1/y^3$ along the wall.

- Second, the “charge-multipole” resummed interaction between the total charge of a loop and the multipoles of another loop is the monopole-multipole component of $e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} \phi$. When exchange effects are negligible, it reads $e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} \int_0^1 ds [\phi(\mathbf{r}_i + \lambda_i \xi_i(s), \mathbf{r}_j) - \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)]$. It has the same decay powerlaw as the charge-charge resummed interaction ϕ .

- All other effects lie in the third bond. Its decay at large distances is governed by the resummed multipole-multipole component of the interactions between loops. If ϵ_w is infinite, the leading algebraic tail is given by the dipole-dipole component of the difference between

the bare potential and the electrostatic potential between two loops, which decays as the inverse cubed distance in all directions. If ϵ_w is finite, the $1/y^3$ tail is the sum of the previous contribution, with purely quantum dynamical origin, plus the multipole-multipole component of the screened potential ϕ , which falls off as ϕ .

X.5 Tails of quantum correlations

X.5.1 General results

The previous formalism allows to show, after integration over the loop internal degrees of freedom, that the effective interaction between two quantum particles decays as $A(x_1, x_2)/y^3$ where $A(x_1, x_2)$ is written as $A(x_1, x_2) = \alpha(x_1, x_2; \epsilon_w) + \hbar^2 \gamma(x_1, x_2)$, with $\alpha(x_1, x_2; \epsilon_w = \infty) = 0$. $\alpha(x_1, x_2; \epsilon_w)$ falls off exponentially fast over the scale ξ_D from the wall, whereas $\gamma(x_1, x_2)$ is gaussianly concentrated near the wall over the width λ typical of quantum effects. In the classical limit, $A(x_1, x_2)$ tends to a non zero value only in the case of a plain or dielectric material.

Eventually, there is no exponential screening in a quantum plasma even in the vicinity of a conductor. This general result about large-distance correlations is also exhibited in a simple solvable model of two quantum charges embedded in a classical plasma in the vicinity of a wall [AC99].

X.5.2 Exact analytical results in a special regime

In a low-degeneracy ($\lambda \ll a$) and weak-coupling ($a \ll \xi_D$) regime, the formalism allows to derive exact systematic low-density expansions. In the case of a plain wall ($\epsilon_w = 1$) and with the extra hypothesis $(a/\xi_D)^2 \ll \lambda/a \ll (a/\xi_D)^{1/2}$, we can write

$$\rho_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)T}(x_1, x_2, y) \underset{y \rightarrow \infty}{\sim} \rho_{\alpha_1}^*(x_1) \rho_{\alpha_2}^*(x_2) h_{\alpha_1 \alpha_2}^{*,as}(x_1, x_2, y) \left[1 + O\left(\left(\frac{\lambda}{a}\right)^3, \left(\frac{a}{\xi_D}\right)^3\right) \right] \quad (\text{X.7})$$

where $h_{\alpha_1 \alpha_2}^{*,as}(x_1, x_2, y)$ and $\rho_\alpha^*(x)$ may be calculated up to the first order (a/ξ_D) . $(\lambda/a) = \lambda/\xi_D$. We find

$$\rho_\alpha^*(x) = \rho_\alpha \left[1 - e^{-2(x/\lambda_\alpha)^2} \right] \left[1 + \beta \hbar e_\alpha B e^{-x/\xi_D} \right] \quad (\text{X.8})$$

where $\rho_\alpha \equiv \lim_{x \rightarrow \infty} \rho_\alpha(x)$ and $B = (\pi/\sqrt{2}) (\sum_\gamma \rho_\gamma e_\gamma / \sqrt{m_\gamma}) / \sqrt{\sum_\alpha \rho_\alpha e_\alpha^2}$. $\beta \hbar e_\alpha B$ is a dimensionless constant of order λ/ξ_D . The density functions (X.8) indeed satisfy the global electroneutrality $\int_0^\infty dx \sum_\alpha e_\alpha \rho_\alpha(x) = 0$ up to leading order. The asymptotic behavior of the corresponding Ursell function reads

$$h_{\alpha_1 \alpha_2}^{*,as}(x_1, x_2, \mathbf{y}; \epsilon_w) = h_{\alpha_1 \alpha_2}^{cl,as}(x_1, x_2, \mathbf{y}) \left\{ 1 + \beta \hbar \sqrt{4\pi \sum_\gamma \rho_\gamma e_\gamma^2} \left[a + b (e^{-x_1/\xi_D} + e^{-x_2/\xi_D} - 4) - \left(\frac{\mu(x_1/\lambda_1)}{\sqrt{m_{\alpha_1}}} + \frac{\mu(x_2/\lambda_2)}{\sqrt{m_{\alpha_2}}} \right) \right] \right\} \quad (\text{X.9})$$

where the constants a and b have the dimension of an inverse squareroot mass : $a = \sqrt{\pi/2} (\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} e_{\alpha}^2 / \sqrt{m_{\alpha}}) / (\sum_{\gamma} \rho_{\gamma} e_{\gamma}^2)$, $b = (\sqrt{\pi}/6\sqrt{2}) \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} e_{\alpha}^3 \sum_{\delta} (\rho_{\delta} e_{\delta} / \sqrt{m_{\delta}}) / (\sum_{\gamma} \rho_{\gamma} e_{\gamma}^2)^2$ and $\mu(u) = \sqrt{\pi/2} u^2 \text{Erfc}(\sqrt{2}u) / [1 - e^{-2u^2}]$, where $\text{Erfc}(u)$ is the complementary error function, $\text{Erfc}(u) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^u dt \exp(-t^2)$.

The amplitude of the $1/y^3$ tail is the sum of a dominant contribution, which coincides with the classical charge-charge screened interaction (arising from the partial screening of dipole-dipole interactions between deformed screening clouds), plus a quantum correction proportional to \hbar and of order $\rho^{1/2}$. This correction is the sum of two effects. The first one, which varies over the scale ξ_D , arises from the influence of Coulomb interactions upon the quantum density profiles. Indeed, since quantum wave functions vanish on the wall whereas classical densities do not, the amplitude of the $1/y^3$ tail of the screened charge-charge interaction ϕ^* , calculated with $\rho_{\alpha}^*(x)$, is not equal to the amplitude of the corresponding classically screened charge-charge interaction, which is calculated, at the same order in the coupling parameter, with uniform densities. The second effect may be called a “diffraction” phenomenon in the sense that it is a quantum dynamical correction to the classical $1/y^3$ tail. The diffraction correction results from the dipole-dipole interaction between an intrinsic quantum position fluctuation and a deformed classical screening cloud. It is generated by the non-vanishing value of the intrinsic quantum position fluctuation linked to the breakdown of rotational invariance in the vicinity of the wall. All μ functions are concentrated over a scale λ from the wall, since they arise from the confinement of quantum position fluctuations by the wall.

In the above exact calculation for the case $\epsilon_w = 1$, contributions from the dipole-dipole interactions between quantum position fluctuations appear at larger orders in small parameters. However, in the case of a conductor ($\epsilon_w = \infty$), the latter contribution is the leading effect and is of the form

$$h_{\alpha_1 \alpha_2}^{*, \text{as}}(x_1, x_2, y; \epsilon_w = \infty) = -2\beta^2 \hbar^2 \frac{e_{\alpha_1}}{\sqrt{m_{\alpha_1}}} \frac{e_{\alpha_2}}{\sqrt{m_{\alpha_2}}} \tilde{A}\left(\frac{x_1}{\lambda_{\alpha_1}}, \frac{x_2}{\lambda_{\alpha_2}}\right) \times \frac{1}{y^3} \quad (\text{X.10})$$

where $\tilde{A}(x_1/\lambda_{\alpha_1}, x_2/\lambda_{\alpha_2})$ is non zero only in the vicinity of the conducting wall.

Chapitre XI

Corrélations au voisinage d'une paroi simple

Dans ce dernier chapitre, nous allons incorporer les corrections dues au couplage entre les particules (supposé tout de même faible) aux fonctions de corrélation. Ceci nous permettra d'étendre sensiblement le domaine de validité des résultats du chapitre précédent concernant les systèmes quantiques. Mais nous aurons ainsi aussi accès à la première correction classique aux fonctions de corrélation statiques. Ce chapitre est le pendant concernant les fonctions de corrélation du chapitre VIII consacré à l'étude des densités. Les résultats ont été obtenus pendant la rédaction de ce manuscrit et leur exposé sera par conséquent réduit à l'essentiel.

XI.1 Expression générale des fonctions de corrélation

XI.1.1 Représentation diagrammatique

Le développement en graphes de Mayer de la grande fonction de partition du système (VII.23) permet aussi d'avoir accès aux fonctions de Ursell définies dans le langage des boucles (de manière analogue à (II.4)) par :

$$\rho^{(2)T}(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) = \rho(\mathfrak{L}_a)\rho(\mathfrak{L}_b)h(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) \quad (\text{XI.1})$$

À partir de l'expression fonctionnelle (VII.31b) de la fonction de corrélation tronquée, on peut obtenir le développement en densité de la fonction de Ursell (cf. [Cor96c]) :

$$h(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) = \sum_G \frac{1}{S_G} \int \prod_{n=1}^N [d\mathfrak{L}_n \rho(\mathfrak{L}_n)] \left[\prod f \right]_G \quad (\text{XI.2})$$

Dans cette représentation, il faut sommer sur tous les diagrammes G connexes avec N points internes ($N = 1, \dots, \infty$) sur les coordonnées desquelles il faut sommer, à l'inverse de celles des deux points racines $\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b$. De plus, les graphes G ne doivent pas contenir de point d'articulation : un tel point est défini par le fait que lorsqu'on le retire, ainsi que les liens lui étant attachés, le graphe est coupé en deux parties dont une n'est plus reliée avec aucun des deux points racines. Les liens $f(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)$ sont toujours définis par (VIII.1) et $\left[\prod f \right]_G$ représente le produit de tous les liens du graphe, deux points donnés étant reliés par au plus un lien f . Enfin, S_G est le facteur de symétrie du graphe G considéré. Les points d'articulation étant interdits par construction, il ne peut y avoir d'anneaux attachés à un point par exemple et la resommation des divergences coulombiennes s'avère être plus simple à mettre en œuvre.

$$-\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathfrak{L} \text{---} \text{---} \text{---} \mathfrak{L}' + \mathfrak{L} \text{---} \underset{\rho}{\bullet} \text{---} \text{---} \mathfrak{L}' + \mathfrak{L} \text{---} \underset{\rho}{\bullet} \text{---} \underset{\rho}{\bullet} \text{---} \mathfrak{L}' + \dots$$

Figure XI.1: Potentiel ressommé ϕ .

Avec les définitions (VIII.3) et (VIII.4) de f^{cc} , f^{cm} et f^{mc} , il nous suffira de décomposer un lien f selon la somme :

$$f(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) = \{f^{cc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{cm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{mc}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) + f^{mm}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)\} + f_T(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j) \quad (\text{XI.3})$$

où (XI.3) sert en fait de définition à $f_T(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_j)$. Les liens intervenant dans (XI.2) peuvent ainsi être choisis parmi f^{cc} , f^{mc} , f^{cm} , f^{mm} et f_T .

XI.1.2 Ressommation des chaînes

De manière analogue à la ressommation des chaînes dans le développement en fugacité des densités, nous pouvons ressommer les chaînes de liens f^{cc} avec des poids $\rho(\mathfrak{L})$, afin d'obtenir des graphes convergents dans la limite thermodynamique. On définit le potentiel ressommé ϕ par le fait que $-\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ représente la somme de toutes les chaînes de liens f^{cc} de longueur quelconque entre deux points racines de coordonnées \mathbf{r} et \mathbf{r}' , d'espèce α , α' avec des points internes de poids $\rho(\mathfrak{L})$ (de manière analogue à (VIII.8) en changeant le poids des points internes de $\bar{z}(\mathfrak{L})$ en $\rho(\mathfrak{L})$). Le potentiel ϕ vérifie donc la relation intégrale :

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \int d\mathbf{r}'' \left(\int \mathfrak{D}_{\mathbf{x}''} \xi'' \rho(\mathfrak{L}'') \right) v_w(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (\text{XI.4})$$

Une fois effectuée la somme de toutes les chaînes possibles de liens f^{cc} , les nouveaux liens ressommés sont ainsi (cf. [Cor96c]) :

$$F^{cc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{XI.5a})$$

$$F^{mc}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \int_0^1 ds [\phi(\mathbf{r} + \lambda_\alpha \xi(s), \mathbf{r}') - \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (\text{XI.5b})$$

$$F^{cm}(\mathfrak{L}, \mathfrak{L}') = -\beta e_\alpha e_{\alpha'} \int_0^1 ds [\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \lambda_\alpha \xi'(s)) - \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (\text{XI.5c})$$

$$F_R = e^{F^{cc} + F^{mc} + F^{cm} + F^{mm}} - 1 - F^{cc} - F^{cm} - F^{mc} \quad (\text{XI.5d})$$

où F^{mm} est défini comme en (VIII.15) avec le potentiel ϕ remplaçant ϕ_2 . L'exclusion par construction des points d'articulation assure que le poids des points reste inchangé après ressommation des chaînes. La fonction de Ursell s'exprime au bout de cette ressommation par :

$$h(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) = \sum_\Gamma \frac{1}{S_\Gamma} \int \prod_{n=1}^N [d\mathfrak{L}_n \rho(\mathfrak{L}_n)] \left[\prod F \right]_\Gamma \quad (\text{XI.6})$$

avec les mêmes définitions et règles que pour la représentation (XI.2) et avec une règle d'exclusion supplémentaire : pour éviter de compter deux fois les mêmes contributions, il faut en effet interdire qu'un point \mathfrak{L}_0 ne soit lié qu'avec deux liens du type $F^{-c}(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{L}_0) \cdot F^{-c}(\mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_j)$ (le sigle $-$ remplaçant un exposant c ou m).

XI.2 Limites de faible couplage et faible dégénérescence

Nous avons obtenu les expressions explicites des densités de boucles $\rho(\mathfrak{L})$ dans le cas d'une paroi simple et d'un système coulombien faiblement dégénéré et faiblement couplé. C'est donc dans ces conditions que nous allons pouvoir obtenir explicitement les fonctions de corrélation. Comme en VIII.2 nous allons obtenir des expressions en puissance des deux petits paramètres $\kappa_D\lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ et nous noterons $\mathcal{O}(\eta^2)$ les termes d'ordres supérieurs. Comme discuté en VIII.2, les régimes physiques où les développements seront applicables sont tels que $\kappa_D\lambda \ll 1$, $\Gamma^{3/2} \ll 1$ et :

$$\left(\frac{\lambda}{a}\right)^6 \ll \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{XI.7})$$

ce qui généralise les résultats du paragraphe précédent qui n'étaient valables que pour $\Gamma \ll \frac{\lambda}{a} \ll \Gamma^{1/4}$ (régime dans lequel la correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$ est négligeable devant la première correction quantique d'ordre $\kappa_D\lambda$, tout comme les corrections d'ordre $(\frac{\lambda}{a})^3$).

Le potentiel ressommé ϕ est solution de l'équation aux dérivées partielles, pour $x' > 0$:

$$\Delta_{\mathbf{r}}\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \kappa^2(x)\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{pour } x > 0 \quad (\text{XI.8a})$$

$$\Delta_{\mathbf{r}}\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad \text{pour } x < 0 \quad (\text{XI.8b})$$

avec ici :

$$\kappa^2(x) \equiv 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \int \mathfrak{D}_{\mathbf{x}} \xi \rho(\mathfrak{L}) = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}(x) \quad (\text{XI.9})$$

où les fonctions densités $\rho_{\alpha}(x)$ sont données par (VIII.52). Les conditions aux limites au contact d'une paroi simple sont obtenues d'après la relation intégrale (XI.4) :

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi}{\partial x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad \text{continues en } x = 0 \quad (\text{XI.10})$$

En mettant à profit l'invariance par translation dans le plan de la paroi, nous obtenons que la transformée de Fourier le long de la paroi du potentiel ressommé est solution de :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - (1 + \mathbf{q}^2) + U_{\phi}(\tilde{x}) \right\} \tilde{\phi}(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q}) = -4\pi\delta(\tilde{x} - \tilde{x}') \quad \text{pour } \tilde{x} = \kappa_D x > 0 \quad (\text{XI.11})$$

avec la fonction potentiel :

$$U_{\phi}(\tilde{x}) = \frac{1}{\sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^{\text{B}}} \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^{\text{B}} \left\{ e^{-2\tilde{x}^2/(\kappa_D \lambda_{\alpha})^2} + \left[1 - e^{-2\tilde{x}^2/(\kappa_D \lambda_{\alpha})^2} \right] \left[-\beta e_{\alpha} (\hbar \mathfrak{B} e^{-\tilde{x}} + \mathcal{U} \bar{M}^Q(\tilde{x}; 0)) + \varepsilon_D \bar{L}^Q(\tilde{x}; 0) \right] + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{XI.12})$$

en considérant la transformée de Fourier adimensionnée du potentiel ressommé $\tilde{\phi}(\tilde{x}, \tilde{x}'; \mathbf{q}) = \kappa_D \phi(\kappa_D^{-1} \tilde{x}, \kappa_D^{-1} \tilde{x}'; \kappa \mathbf{q})$ (les fonctions \bar{L}^Q et \bar{M}^Q sont définies en (VIII.33) et (VIII.47)). On retrouve à nouveau une équation du type Schrödinger à une dimension. La fonction potentiel U_{ϕ} est la superposition de fonctions qui, soit varient sur la petite échelle $\kappa_D\lambda$, soit sont de petites amplitude, d'ordre $\kappa_D\lambda$ ou $\Gamma^{3/2}$. Nous pouvons donc obtenir des solutions de

l'équation homogène associée à (XI.11) grâce à la méthode exposée en IV.4, en passant par une représentation intégrale équivalente qui permet de produire explicitement des solutions sous la forme d'une série en puissance de $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$. Il est possible d'obtenir une solution particulière sous la forme (IV.64) et, en incorporant les conditions aux limites, l'expression de ϕ à l'ordre un inclus en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$. Son expression complète n'est cependant pas utile in extenso pour notre propos : nous aurons besoin du potentiel ϕ à l'ordre le plus bas :

$$\phi(x, x'; \kappa_D \mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\kappa_D} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1+q^2}} \left(\frac{\sqrt{1+q^2}-q}{\sqrt{1+q^2}+q} \right) e^{-\sqrt{1+q^2}\kappa_D(x+x')} \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{1+q^2}} e^{-\sqrt{1+q^2}\kappa_D|x-x'|} + \mathcal{O}(\kappa_D \lambda, \Gamma^{3/2}) \right\} \quad (\text{XI.13})$$

ainsi que de son développement autour de $\mathbf{l} = \mathbf{0}$: en séparant les termes non-analytiques en \mathbf{l} , nous noterons :

$$\phi(x, x'; \mathbf{l}) = \phi_{[0]}(x, x') + |\mathbf{l}| \phi_{[1]}(x, x') + \mathcal{O}_{\text{analytique}}(\mathbf{l}) + \mathcal{O}(\mathbf{l}^2) \quad (\text{XI.14})$$

et l'expression complète de $\phi_{[1]}$ est :

$$\phi_{[1]}(\kappa_D^{-1}x, \kappa_D^{-1}x') = -\frac{4\pi}{\kappa_D^2} e^{-(\tilde{x}+\tilde{x}')} \left\{ 1 + \delta^{\kappa_D \lambda} \Phi_{[1]}(\tilde{x}) \right. \\ \left. + \delta^{\kappa_D \lambda} \Phi_{[1]}(\tilde{x}') + \delta^{\Gamma^{3/2}} \Phi_{[1]}(\tilde{x}) + \delta^{\Gamma^{3/2}} \Phi_{[1]}(\tilde{x}') + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{XI.15})$$

où :

$$\delta^{\kappa_D \lambda} \Phi_{[1]}(\tilde{x}) = \hbar \frac{\pi\beta}{\sqrt{2}} \frac{1}{\Sigma_2^{1/2}} \left[\frac{1}{3} \frac{\Sigma_3 \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^{\text{B}} m_{\alpha}^{-1/2}}{\Sigma_2} (e^{-\tilde{x}} - 2) + \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^{\text{B}} m_{\alpha}^{-1/2} \right] \quad (\text{XI.16})$$

et :

$$\delta^{\Gamma^{3/2}} \Phi_{[1]}(\tilde{x}) = \sqrt{\pi} \beta^{3/2} \frac{\Sigma_4}{\Sigma_2^{1/2}} \left(\mathcal{L}_{L(t;0)}[1; 2, 0](\tilde{x}) + \tilde{l} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{3/2} \frac{\Sigma_3^2}{\Sigma_2^{3/2}} \left(\mathcal{L}_{M(t;0)}[1; 2, 0](\tilde{x}) + \tilde{m} \right) \quad (\text{XI.17})$$

en ayant posé :

$$\Sigma_n = \sum_{\alpha} e_{\alpha}^n \rho_{\alpha}^{\text{B}}, \quad (\text{XI.18})$$

les opérateurs \mathcal{L} étant définis en (IV.77) et avec les constantes $\tilde{l} = 3/4 - \ln 2$ et $\tilde{m} = (-1/2 + 2 \ln 2 + \ln 3 - \pi/\sqrt{3})/3$. Contrairement au calcul des profils de densité, nous avons besoin ici de la forme explicite des premières corrections au potentiel ressommé ϕ .

Notons qu'il est possible de démontrer qu'avec les notations de (XI.14), le potentiel ressommé ϕ , solution de (XI.11), avec les conditions aux limites (XI.10) doit vérifier les règles de somme :

$$\int_0^{\infty} d\tilde{x} (1 - U_{\phi}(\tilde{x})) \tilde{\phi}_{[0]}(\tilde{x}, \tilde{x}') = 4\pi \quad (\text{XI.19})$$

et :

$$\int_0^\infty d\tilde{x} \int_0^\infty d\tilde{x}' (1 - U_\phi(\tilde{x})) (1 - U_\phi(\tilde{x}')) \tilde{\phi}_{[1]}(\tilde{x}, \tilde{x}') = -4\pi \quad (\text{XI.20})$$

Les expressions obtenues pour $\phi_{[0]}$ et $\phi_{[1]}$ (cf. (XI.15)) vérifient bien ces règles.

D'après la théorie des distributions (cf. [GS64]), le comportement à grande distance d'une fonction est donné par les non-analyticités de plus bas ordre du développement de sa transformée de Fourier au voisinage du vecteur origine (i.e. en $\mathbf{l} = \mathbf{0}$). Ainsi, au sens des distributions, la transformée de Fourier à deux dimensions de la fonction $1/y^3$ est simplement :

$$\left(\frac{1}{y^3}\right)(\mathbf{l}) = -2\pi|\mathbf{l}| \quad (\text{XI.21})$$

Nous pouvons en déduire que le potentiel resommé ϕ décroît algébriquement à grande distance selon la paroi :

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{\phi_{[1]}(x, x')}{2\pi} \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} \quad (\text{XI.22})$$

XI.3 Comportement asymptotique des corrélations

XI.3.1 Contributions au premier ordre

D'après la section précédente (cf. (XI.22)), le potentiel resommé et donc F^{cc} décroissent algébriquement le long de la paroi :

$$F^{\text{cc}}(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} \beta e_{\alpha_a} e_{\alpha_b} \frac{\phi_{[1]}(x_a, x_b)}{2\pi} \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} \quad (\text{XI.23})$$

où \mathbf{y} désigne le vecteur $\mathbf{y}_a - \mathbf{y}_b$.

En utilisant le développement de Taylor (VIII.38), on peut voir que le lien F^{mc} décroît lui aussi en $1/y^3$ à grande distance. Le lien F^{cc} variant à l'ordre le plus bas sur l'échelle κ_D^{-1} , le comportement algébrique de F^{mc} est cependant déjà d'un ordre $\kappa_D \lambda$ par rapport à celui de F^{cc} . Comme nous cherchons la décroissance algébrique à l'ordre un en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$, il suffira de ne considérer ce diagramme qu'à son ordre le plus bas :

$$F^{\text{mc}}(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} \beta e_{\alpha_a} e_{\alpha_b} \frac{2}{\kappa_D^2} \int_0^1 ds \kappa_D \lambda_a \xi_{ax}(s) e^{-\kappa_D(x_a + x_b)} \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} \quad (\text{XI.24})$$

Enfin, le lien F_{R} se comporte au moins en $1/y^6$ à grande distance parallèlement au mur, d'après l'expression (XI.5d). Nous n'aurons pas à considérer ce comportement trop rapide à grande distance, dans la suite du calcul. Ce diagramme intervient toutefois pour l'ordre $\Gamma^{3/2}$ dans des convolutions.

Le comportement algébrique de $h(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b)$ est ainsi obtenu par les non-analyticités d'ordre $|\mathbf{l}|$ qui viennent des liens F^{cc} et F^{mc} . Ces liens peuvent être impliqués dans des convolu-

tions du type par exemple $\bigcirc \text{---} \bullet \text{---} \bigcirc$ où \mathcal{D} est un sous-diagramme quelconque (respectant seulement les règles de construction des diagrammes). La transformée de Fourier d'une

convolution s'obtient comme le produit des transformées de Fourier et si on note de manière générale, pour tout sous-diagramme :

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_{[0]} + |\mathbf{l}| \mathcal{D}_{[1]} + \mathcal{O}_{\text{analytique}}(\mathbf{l}) + \mathcal{O}(\mathbf{l}^2) \quad (\text{XI.25})$$

alors les contributions non-analytiques d'ordre $|\mathbf{l}|$ sont données par le produit :

$$\left(\text{---} \bigcirc \text{---} \overset{F^{\text{cc}}}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathcal{D} \right)_{[1]} = \text{---} \bigcirc \text{---} \overset{F^{\text{cc}}_{[1]}}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathcal{D}_{[0]} + \text{---} \bigcirc \text{---} \overset{F^{\text{cc}}_{[0]}}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathcal{D}_{[1]} \quad (\text{XI.26})$$

On peut alors effectuer une analyse dimensionnelle du type de celle de la section VIII.3.1 pour obtenir les ordres de grandeur des différentes contributions au comportement algébrique des fonctions de Ursell. Il faut tenir compte de facteurs $\kappa_D \lambda$ supplémentaires qui pourraient venir de l'intégration sur x et la forme des chemins d'un nombre impair de ξ_x (intervenant par exemple dans (XI.24)) : en effet, comme nous l'avons déjà utilisé à la section IV.81, l'étendue moyenne selon x des chemins $\int_0^1 ds \int \mathcal{D}_x \xi_x \xi_x(s)$ décroît gaussiennement vite vers zéro sur l'échelle λ et fait donc converger l'intégration sur la variable x sur cette échelle.

Enfin, en décomposant les liens F_R en $F_R = F^{\text{cc}2}/2 + F_{\text{RT}}$, l'analyse dimensionnelle montre que la convolution avec $(F_{\text{RT}})_{[0]}$ fournit un facteur $\mathcal{O}(\eta^2)$ supplémentaire alors que la convolution avec $(F^{\text{cc}2}/2)_{[0]}$ ne fournit quant à elle qu'un facteur $\mathcal{O}(\Gamma^{3/2})$ et interviendra donc dans un calcul à cet ordre.

L'analyse des différents diagrammes montre finalement que les non-analyticités d'ordre le plus bas de la transformée de Fourier de la fonction de Ursell dans le langage des boucles est donnée à l'ordre un en $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ par :

$$h_{[1]}(\mathfrak{L}_a, \mathfrak{L}_b) = \left\{ \begin{aligned} &\mathfrak{L}_a \text{---} \overset{F^{\text{cc}}_{[1]}}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathfrak{L}_b + \left[\mathfrak{L}_a \text{---} \overset{F^{\text{mc}}_{[1]}}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathfrak{L}_b + \mathfrak{L}_a \text{---} \overset{F^{\text{cc}}_{[1]}}{\bullet} \text{---} \overset{F^{\text{cc}2}_{[0]}/2}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathfrak{L}_b \right. \\ &\left. + \mathfrak{L}_a \text{---} \overset{F^{\text{cc}}_{[1]}}{\bullet} \text{---} \overset{F^{\text{cc}2}_{[0]}/2}{\bullet} \text{---} \overset{F^{\text{cc}}_{[0]}}{\bullet} \text{---} \bigcirc \text{---} \mathfrak{L}_b \right] + \left[a \rightleftharpoons b \right] \end{aligned} \right\} [1 + \mathcal{O}(\eta^2)] \quad (\text{XI.27})$$

XI.3.2 Expression de la queue algébrique des corrélations

La fonction de corrélation de boucles est donnée par (XI.1) où $\rho(\mathfrak{L})$ donné par (VIII.48) ne fait pas intervenir la forme des chemins à l'ordre de ce calcul. Après intégration sur les chemins selon (VII.32b) et en utilisant la relation (XI.21) entre la décroissance algébrique d'une fonction et les non-analyticités d'ordre $|\mathbf{l}|$ de sa transformée de Fourier, on obtient finalement que la fonction de Ursell décroît en $1/y^3$ le long d'une paroi simple selon la loi :

$$h_{\alpha_a \alpha_b}(x_a, x_b, \mathbf{y}) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{e_{\alpha_a} e_{\alpha_b}}{2\pi \Sigma_2} \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} e^{-\kappa_D(x_a + x_b)} \left\{ 1 + \delta^{\kappa_D \lambda} H_{\alpha_a}(x_a) + \delta^{\kappa_D \lambda} H_{\alpha_b}(x_b) \right. \\ \left. + \delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_a}(x_a) + \delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_b}(x_b) + \mathcal{O}(\eta^2) \right\} \quad (\text{XI.28})$$

où $\mathcal{O}(\eta^2)$ désigne en fait des termes d'ordre $\mathcal{O}((\kappa_D \lambda)^2, \kappa_D \lambda \Gamma^{3/2}, \Gamma^3, (\lambda/a)^3)$.

La correction d'ordre $\kappa_D \lambda$ s'exprime comme :

$$\delta^{\kappa_D \lambda} H_{\alpha_a}(x_a) = \hbar \beta 2 \sqrt{\pi} \Sigma_2^{1/2} \left[\frac{1}{6} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\Sigma_3 \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^B m_{\alpha}^{-1/2}}{\Sigma_2^2} (e^{-\kappa_D x_a} - 2) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^B m_{\alpha}^{-1/2}}{\Sigma_2} - m_{\alpha_a}^{-1/2} \mu \left(\frac{x_a}{\lambda_{\alpha_a}} \right) \right] \quad (\text{XI.29})$$

où les longueurs d'onde thermiques de de Broglie sont $\lambda_{\alpha} = \hbar \sqrt{\beta/m_{\alpha}}$ et les sommes \sum_n sont $\sum_{\alpha} e_{\alpha}^n \rho_{\alpha}^B$. La fonction μ s'exprime comme :

$$\mu(u) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{u^2 \text{Erfc}(\sqrt{2}u)}{1 - e^{-2u^2}} \quad (\text{XI.30})$$

en notant la fonction erreur-complémentaire $\text{Erfc}(u) = (2/\sqrt{\pi}) \int_u^{+\infty} dt e^{-t^2}$. Cette contribution quantique est la même que celle donnée en (X.9) où seules étaient calculées les corrections purement quantiques de la décroissance algébrique des corrélations.

La nouveauté de ce calcul est de pouvoir donner aussi la correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$ à la queue algébrique des fonctions de corrélation :

$$\delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_a}(x_a) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \beta^{3/2} \left\{ \frac{\Sigma_4}{\Sigma_2^{1/2}} \left[\int_1^{\infty} dt \frac{e^{-2t\tilde{x}_a}}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \frac{1}{t + 1} \right. \right. \\ \left. \left. + \int_1^{\infty} dt \frac{1}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \frac{1 - e^{-2t\tilde{x}_a}}{t} + 2\tilde{l} \right] \right. \\ \left. + \frac{2\Sigma_3 e_{\alpha_a}}{\Sigma_2^{1/2}} \left[\ln 3 + e^{-\tilde{x}_a} S(\tilde{x}_a) + 2e^{\tilde{x}_a} \bar{L}^Q(\tilde{x}_a) \right. \right. \\ \left. \left. + (e^{\tilde{x}_a} - 2) \int_1^{\infty} dt \frac{e^{-2t\tilde{x}_a}}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \frac{1}{t + 1/2} \right] \right. \\ \left. - \frac{\Sigma_3^2}{\Sigma_2^{3/2}} \left[(\ln 3) \tilde{x}_a + c_0 + c_1 e^{-\tilde{x}_a} + e^{-\tilde{x}_a} (S(\tilde{x}_a) + \tilde{x}_a S^*(\tilde{x}_a)) \right. \right. \\ \left. \left. - e^{\tilde{x}_a} \int_1^{\infty} dt \frac{e^{-2t\tilde{x}_a}}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \frac{t + 1}{(t - 1/2)(t + 1/2)^2} \right. \right. \\ \left. \left. + \int_1^{\infty} dt \frac{e^{-2t\tilde{x}_a}}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \frac{t - 1/4}{t(t + 1)(t - 1/2)(t + 1/2)} \right] \right\} \quad (\text{XI.31})$$

où les différentes constantes sont :

$$\tilde{l} = \frac{3}{4} - \ln 2 \quad (\text{XI.32})$$

$$c_0 = -1 + \frac{5\pi}{4\sqrt{3}} - \frac{13}{3} \ln 2 + \frac{31}{12} \ln 3 \quad (\text{XI.33})$$

$$c_1 = \frac{1}{3} \left(5 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} - \frac{\ln 3}{2} \right) \quad (\text{XI.34})$$

avec les fonctions :

$$S(u) = e^u \text{Ei}(-u) - e^{3u} \text{Ei}(-3u) \quad (\text{XI.35})$$

$$S^*(u) = e^u \text{Ei}(-u) + e^{3u} \text{Ei}(-3u) \quad (\text{XI.36})$$

$$\bar{L}^Q(u) = \int_1^\infty dt \frac{e^{-2t\bar{x}_a}}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} = e^{-2u} \left[\frac{1}{2u} + \frac{1}{u^2} + \frac{1}{2u^3} \right] - \frac{1}{u} K_2(2u) \quad (\text{XI.37})$$

en notant $\text{Ei}(-x)$ la fonction exponentiel-intégrale : $\text{Ei}(-x) = \int_{-\infty}^{-x} dt e^t/t$ pour $x > 0$, et K_2 étant une fonction de Bessel. On peut encore éventuellement calculer explicitement :

$$\int_1^\infty dt \frac{1}{(t + \sqrt{t^2 - 1})^2} \frac{1 - e^{-2tu}}{t} = \ln 2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{u} K_1(2u) - e^{-2u} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{2u^2} \right) - \text{Ei}(-2u) \quad (\text{XI.38})$$

où K_1 est une fonction de Bessel.

Rappelons que, comme pour le calcul des profils de densité du chapitre VIII, les régimes physiques où le développement (XI.28) est valable sont tels que $\frac{\lambda}{a} \ll 1$, $\Gamma^{3/2} \ll 1$ et en imposant que $\mathcal{O}(\eta^2)$ soit négligeable devant $\kappa_D \lambda$ ou $\Gamma^{3/2}$:

$$(\lambda/a)^6 \ll \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{XI.39})$$

alors que si on désire que $\mathcal{O}(\eta^2)$ soit négligeable devant $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$:

$$(\lambda/a)^3 \ll \Gamma^{3/2} \ll 1 \quad (\text{XI.40})$$

XI.4 Analyse

XI.4.1 Comportement algébrique

Comme l'on pouvait s'y attendre d'après la règle de somme II.4.2, nous retrouvons que les corrélations de particules ne décroissent qu'algébriquement le long d'une paroi simple pour des particules classiques ou quantiques. Ce comportement s'interprète à l'ordre le plus bas comme résultant des interactions des dipôles formés par une particule et son nuage de polarisation contraint par la présence d'un mur.

La première correction quantique $\delta^{\kappa_D \lambda} H_{\alpha_a}(x_a) + \delta^{\kappa_D \lambda} H_{\alpha_b}(x_b)$ a deux origines. Le terme faisant intervenir la fonction μ traduit l'interaction entre le dipôle non nul des fluctuations quantiques de position d'une seule particule (dû à la contrainte imposée par le mur sur ces fluctuations, cf. (VII.15) et (VII.20)) avec le dipôle classique formé par une particule et son nuage de polarisation. Cet effet est concentré gaussiennement sur quelques longueurs d'onde thermique au voisinage immédiat de la paroi. Les deux autres termes traduisent la déformation des nuages de polarisation due à la non-uniformité d'origine quantique des profils de densité (créée par l'annulation des fonctions d'onde sur la paroi et le champ électrostatique,

cf. (VIII.62)). Cet effet d'origine quantique est néanmoins sensible assez profondément, sur quelques longueurs d'écran classiques, au voisinage de la paroi.

La première correction classique $\delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_a}(x_a) + \delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_b}(x_b)$ prend son origine dans à la fois l'existence au plus bas ordre dans le couplage d'interactions dipôle-dipôle entre particules et dans la non-uniformité à l'ordre $\Gamma^{3/2}$ des profils de densités. Cet effet est exponentiellement écranté sur quelques longueurs d'écran perpendiculairement à la paroi.

Enfin, notons que de l'expression (XI.28) du comportement algébrique des fonctions de Ursell, l'on peut déduire le comportement en $1/y^3$ du facteur de structure de charge et que tous calculs faits, celui-ci vérifie bien la règle de somme (II.36) aux ordres $\kappa_D \lambda$ et $\Gamma^{3/2}$ inclus.

XI.4.2 Changement de signe des interactions effectives classiques

Dans cette dernière section, nous allons considérer à nouveau un système de particules classiques. En prenant la limite $\hbar \rightarrow 0$, le comportement algébrique des fonctions de corrélation de particules se trouve être :

$$\rho_{\alpha_a, \alpha_b}^{(2)T}(x_a, x_b, \mathbf{y}) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{2\pi \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^B} e_{\alpha_a} \rho_{\alpha_a}(x_a) e_{\alpha_b} \rho_{\alpha_b}(x_b) \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} \left[e^{-\kappa_D(x_a+x_b)} + e^{-\kappa_D(x_a+x_b)} \left(\delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_a}(x_a) + \delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_b}(x_b) \right) + \mathcal{O}(\Gamma^3) \right] \quad (\text{XI.41})$$

Considérons une situation où l'on s'intéresse aux fonctions de corrélation pour deux particules chargées au voisinage d'une paroi simple, à la même distance x de la paroi :

$$\rho_{\alpha_a, \alpha_b}^{(2)T}(x_a = x_b = x, \mathbf{y}) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{2\pi \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^B} e_{\alpha_a} \rho_{\alpha_a}(x) e_{\alpha_b} \rho_{\alpha_b}(x) \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} \left[e^{-2\kappa_D x} + e^{-2\kappa_D x} \left(\delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_a}(x) + \delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha_b}(x) \right) + \mathcal{O}(\Gamma^3) \right] \quad (\text{XI.42})$$

À l'ordre le plus bas :

$$\rho_{\alpha_a, \alpha_b}^{(2)T}(x_a = x_b = x, \mathbf{y}) \underset{|\mathbf{y}| \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{2\pi \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}^B} e_{\alpha_a} \rho_{\alpha_a}(x) e_{\alpha_b} \rho_{\alpha_b}(x) \frac{1}{|\mathbf{y}|^3} e^{-2\kappa_D x} \quad (\text{XI.43})$$

et ce comportement algébrique traduit une interaction effective de même signe que celui du produit des charges des deux particules considérées : pour deux particules portant des charges de même signe, cette interaction effective est positive traduisant la répulsion entre charges de même signe, même écrantées par leur nuage de polarisation.

L'étude numérique complète des fonctions $\delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha}(x)$ n'est pas achevée au moment où ces lignes sont écrites. Il est cependant aisé d'analyser leur comportement pour $\kappa_D x \gg 1$:

$$\delta^{\Gamma^{3/2}} H_{\alpha}^{as} \underset{\kappa_D x \gg 1}{\sim} -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \beta^{3/2} \frac{\Sigma_3^2}{\Sigma_2^{3/2}} (\ln 3) x \quad (\text{XI.44})$$

Pour un plasma dissymétrique (pour assurer $\Sigma_3 \neq 0$), $\delta^{\Gamma^{3/2}} H^{as}$ non seulement porte un signe inverse de celui de l'ordre le plus bas de (XI.42), mais cette première correction classique est moins concentrée au voisinage de l'origine que l'ordre le plus bas : ainsi, même si son amplitude contient un facteur $\Gamma^{3/2}$ par rapport à (XI.43), pour x assez grand, la contribution due à $\delta^{\Gamma^{3/2}} H(x) e^{-2\kappa_D x}$ à (XI.42) l'emportera sur celle en $e^{-2\kappa_D x}$, changeant le signe du comportement algébrique des interactions effectives. Les ordres supérieurs ne

	Z	2	3	4	5
$c = 10^{-6}M$	$x^-(\mu m)$	470	76	26	11
	$\kappa_D^{-1}(nm)$	310	250	220	190
$c = 10^{-5}M$	$x^-(\mu m)$	47	7,6	2,6	1,1
	$\kappa_D^{-1}(nm)$	98	79	70	60
$c = 10^{-4}M$	$x^-(\mu m)$	4,7	0,76	0,26	0,11
	$\kappa_D^{-1}(nm)$	31	25	22	19

Tableau XI.1: Valeur des distances à la paroi à partir desquelles on prédit une attraction entre particules portant des charges de même signe, en ne gardant que le comportement dominant (XI.44)

sont certes pas maîtrisés mais *en ne conservant que la première correction d'ordre $\Gamma^{3/2}$* dans les fonctions de corrélation, l'étude menée dans ce chapitre des systèmes coulombiens *dissymétriques*, à l'équilibre, permet de montrer que *des particules portant des charges de même signe peuvent présenter une interaction effective attractive au voisinage d'une paroi simple*, du moins à suffisamment grande distance parallèlement à la paroi. Cet effet est bien écranté exponentiellement perpendiculairement à la paroi et les interactions entre charges de même signe redeviennent répulsives au sein du fluide.

Considérons des électrolytes à deux composantes dissymétriques $Z : 1$ avec $e_+ = Ze$ et $e_- = -e$ avec des concentrations $c_+ = c/(Z + 1)$ et $c_- = Zc/(Z + 1)$, une température de $300^\circ K$, en solution dans de l'eau (avec $\epsilon_s = 80$). En ne conservant dans $\delta^{\Gamma^{3/2}}H_\alpha(x)$ que son comportement asymptotique (XI.44), les distances x^- à la paroi assurant une attraction effective entre particules de même signe, sont données dans le tableau XI.1.

Cet effet d'attraction effective des charges de même signe a bien été observé expérimentalement sur des particules plongées en solution au voisinage d'une paroi vitreuse. Les conditions expérimentales ne sont pas exactement celles d'un fluide coulombien tel qu'il est étudié dans ce chapitre : les particules tests sont beaucoup plus grosses que celles de l'électrolyte, limitant sensiblement l'espace disponible et les images non pas été considérée dans ce calcul. Mais on peut espérer que la modélisation proposée dans ce chapitre puisse être une bonne première approximation de ces expériences. On peut alors constater que les ordres de grandeur approximatifs des distances à la paroi à partir desquelles en ne gardant que le comportement dominant (XI.44) les interaction effectives (XI.42) sont attractives pour des charges de même signe (cf. le tableau XI.1), coïncident avec ceux observés dans les expériences (cf. [LG97]).

De surcroît, cette inversion de signe ne se produit d'après les résultats de ce chapitre, *qu'à partir d'une certaine distance de la paroi* : $\delta^{\Gamma^{3/2}}H$ étant une fonction continue, elle reste bornée dans un intervalle donné au contact de la paroi; son amplitude étant pondérée d'un facteur $\Gamma^{3/2}$, cette contribution reste forcément négligeable devant l'ordre le plus bas dans un certain intervalle au voisinage immédiat de la paroi et les interactions effectives sont gouvernées par (XI.43) : elles restent donc répulsives pour des charges de même signe. Cette absence d'attraction effective quand les charges de même signes sont trop proches de la paroi a elle aussi été constatée dans les expériences exhibant cette attraction à une certaine distance de la paroi (cf. [CG96]).

Le résultat analytique obtenu dans ce chapitre laisse donc penser que l'attraction effective

entre particules chargées portant des charges de même signe, observée expérimentalement, peut avoir son origine dans les effets de corrélation statiques dans un fluide coulombien dissymétrique, au voisinage d'une paroi.



Quatrième partie

En guise de fin

Chapitre XII

Ouvertures

Nous avons donc aujourd'hui des éléments de réponse à apporter aux questions ayant motivé cette thèse. Mais comme pour tout travail de recherche, les réponses suscitent d'autres questions et nous allons brièvement passer en revue dans ce dernier chapitre, les ouvertures que cette thèse laisse entrevoir.

Systèmes classiques

- ★ Au chapitre V nous avons pu décrire le comportement d'un fluide coulombien quand il est soumis à une différence de potentiel extérieure. Le système étudié est une modélisation par exemple d'un électrolyte confiné entre deux électrodes. Dans d'autres situations expérimentales, c'est la densité de charge surfacique portée par une paroi qui est fixée de l'extérieur (cf. par exemple [LBT97]). Le fluide coulombien est alors sensible au champ électrostatique créé en son sein par les charges de la paroi¹. Cet effet s'incorpore sans problème de principe dans le formalisme que nous avons mis au point pour les systèmes classiques dans la limite de faible couplage. L'étude analytique des propriétés physiques des fluides coulombiens au voisinage d'une paroi chargée extérieurement, semble donc accessible par une généralisation des méthodes exposées dans ce manuscrit.
- ★ Dans cette thèse, nous avons initié le calcul des corrélations pour les systèmes classiques au voisinage d'une paroi simple. Nous pouvons raisonnablement espérer que nos méthodes permettront de donner analytiquement le comportement asymptotique des corrélations au voisinage d'une paroi diélectrique, et aussi chargée, se rapprochant ainsi un peu plus des situations expérimentales où cette attraction a été mesurée.

Systèmes quantiques

- ★ Pour les parois simples, la prise en compte des corrections d'ordre $\Gamma^{3/2}$ dans les corrélations devrait permettre d'étendre sensiblement le domaine de validité des résultats exposés au chapitre VIII. Cette étude est encore en cours aujourd'hui et ne soulève pas de difficulté de principe.
- ★ Pour les parois diélectriques et conductrices, l'obtention des expressions des profils de densité et des corrélations, pour les systèmes quantiques, reste un problème ouvert.

¹c'est pour la description de ces situations que nous avons étudié le modèle soluble à deux dimensions, présenté à la section V.5

Les formalismes mis au point dans cette thèse semblent néanmoins pertinents pour mener à bien cette étude. Mais les expressions analytiques requises pour décrire l'interaction d'une particule avec son image et leur insertion dans la description statistique des systèmes coulombiens sont pour l'instant en suspens. Une fois cette étape franchie, on pourrait envisager d'étudier la situation encore plus compliquée où un champ magnétique extérieur est appliqué au système.

Cette liste n'est évidemment pas exhaustive. Les systèmes étudiés pouvant servir à modéliser diverses situations expérimentales, il reste aussi, en autres, à confronter ces résultats au verdict de l'expérience.

Chapitre XIII

Publications personnelles et bibliographie

Articles déjà publiés :

- Jean-Noël Aqua et Françoise Cornu. Classical and quantum algebraic screening in a Coulomb plasma near a wall : a solvable model. *Journal of Statistical Physics*, **97**, p.173 (1999).
- Jean-Noël Aqua et Françoise Cornu. Quantum Coulomb screening in the vicinity of a wall. *Journal de Physique IV, France*, **10**, p.441 (2000).

Articles soumis pour publication :

- Jean-Noël Aqua et Françoise Cornu. Density profile in a classical Coulomb fluid near a dielectric wall. Article soumis à *Journal of Statistical Physics*.

Articles en cours de rédaction :

- Jean-Noël Aqua et Françoise Cornu. Response of a classical Coulomb fluid to the electrostatic potential created by a conducting or a charged wall. Article en cours de rédaction pour *Journal of Statistical Physics*.
- Jean-Noël Aqua et Françoise Cornu. Density profile in a quantum Coulomb fluid near a plain wall. Article en cours de rédaction pour *Physical Review E*.



Bibliographie

- [AC99] J.-N. Aqua and F. Cornu. Classical and quantum algebraic screening in a coulomb plasma near a wall : a solvable model. *J. Stat. Phys.*, **97**, 1999.
- [ACP94] A. Alastuey, F. Cornu, and A. Perez. Virial expansions for quantum plasmas: Diagrammatic resummations. *Phys. Rev. E*, **49**:1077, 1994.
- [AJ81] A. Alastuey and B. Jancovici. On the classical two-dimensional one-component coulomb plasma. *J. Phys. (France)*, **42**:1, 1981.
- [Ala83] A. Alastuey. The one component plasma near a hard wall: Weak coupling limit with image forces. *Mol. Phys.*, **50**:33, 1983.
- [AM85] A. Alastuey and Ph. A. Martin. *J. Stat. Phys.*, **39**:405, 1985.
- [AM89] A. Alastuey and Ph. A. Martin. *Phys. Rev. A*, **40**:6485, 1989.
- [AP96] A. Alastuey and A. Perez. Virial expansions for quantum plasmas: Fermi-bose statistics. *Phys. Rev. E*, **53**:5714, 1996.
- [BF80] D.C. Brydges and P. Federbush. *Commun. Math. Phys.*, **73**:197, 1980.
- [CC81a] S. Carnie and D. Chan. The statistical mechanics of the electrical double layer : Stress tensor and contact conditions. *J. Chem. Phys.*, **74**:1293, 1981.
- [CC81b] S. Carnie and D. Chan. The Stillinger-Lovett condition for nonuniform electrolytes. *Chem. Phys. Lett.*, **77**:437, 1981.
- [CFG80] Ph. Choquard, P. Favre, and Ch. Gruber. *J. Stat. Phys.*, **23**:405, 1980.
- [CG96] J.C. Crocker and D.G. Grier. When like-charge attract : the effect of geometrical confinement on long-range colloidal interactions. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(9):1897, 1996.
- [CM91] F. Cornu and Ph. Martin. *Phys. Rev. A*, **44**:4893, 1991.
- [Cor96a] F. Cornu. In *Proceedings of the International Conference on Physics of Strongly Coupled Plasmas, Binz, Germany*, 1996.
- [Cor96b] F. Cornu. Correlations in quantum plasma. II. Algebraic tails. *Phys. Rev. E*, **53**:4595, 1996.
- [Cor96c] F. Cornu. Correlations in quantum plasmas. I. Resummations in Mayer-like diagrammatics. *Phys. Rev. E*, **53**:4562, 1996.
- [Cor97a] F. Cornu. *Europhys. Lett.*, **37**:591, 1997.
- [Cor97b] F. Cornu. Exact algebraic tails of static correlations in quantum plasmas at low density. *Phys. Rev. Lett.*, **78**:1464, 1997.
- [Cor98a] F. Cornu. Quantum plasmas with or without a uniform field. II. Exact low-density free energy. *Phys. Rev. E*, **58**:5293, 1998.

- [Cor98b] F. Cornu. Quantum plasmas with or without a uniform field. III. Exact low-density algebraic tails of correlations. *Phys. Rev. E*, page 5322, 1998.
- [Cor98c] F. Cornu. Quantum plasmas with or without a uniform magnetic field. I. general formalism and algebraic tails of correlations. *Phys. Rev. E*, **58**:5268, 1998.
- [CTDL77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique I*. Hermann, 1977.
- [DGLR95] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. Hermann, 1995.
- [DH23] P. Debye and E. Hückel. Zur Theory der Elektrolyte. *Physik. Z.*, **9**:185, 1923.
- [DL67] F. Dyson and A. Lenard. *J. Math. Phys.*, **8**:423, 1967.
- [DL68] F. Dyson and A. Lenard. *J. Math. Phys.*, **9**:689, 1968.
- [Fie57] M. Fierz. Connection between Pair Density and Pressure for a Bose Gas consisting of Rigid Spherical Atoms. *Phys. Rev.*, **106**:412, 1957.
- [Gin65] J. Ginibre. *J. Math. Phys.*, **6**:238, 252, 1432, 1965.
- [GLM80] Ch. Gruber, Ch. Lugin, and Ph. A. Martin. *J. Stat. Phys.*, **22**:193, 1980.
- [Gou10] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. de Phys.*, **IX**:457, 1910.
- [GS64] I.M. Gel'fand and G.E. Shilov. *Generalized Functions*, volume **1**. Academic, New York, 1964.
- [Gue70] R.L. Guernsey. Correlation effects in semi-infinite plasmas. *Phys. Fluids*, **13**:2089, 1970.
- [Hag53] E. Haga. On Mayer's theory of dilute ionic solutions. *J. of the physical society of Japan*, **8**:714, 1953.
- [HMD86] J.P. Hansen and I.R. Mac Donalds. *Theory of simple liquids*. Academic Press, London, 1986.
- [Jac62] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 1962.
- [Jan80] B. Jancovici. *Physica A*, **101**:324, 1980.
- [Jan81] B. Jancovici. Exact results for the two-dimensional one-component plasma. *Phys. Rev. Lett.*, **46**:386, 1981.
- [Jan82a] B. Jancovici. Classical Coulomb systems near a plane wall. I. *J. Stat. Phys.*, **28**:43, 1982.
- [Jan82b] B. Jancovici. Classical coulomb systems near a plane wall. II. *J. Stat. Phys.*, **29**:263, 1982.
- [Jan85] B. Jancovici. *J. Stat. Phys.*, **39**:427, 1985.
- [Jan86] B. Jancovici. Sum rules for inhomogeneous Coulomb fluids, and ideal conductor boundary conditions. *J. Physique*, **47**:389–392, 1986.
- [JT96] B. Jancovici and G. Tellez. The ideal conductor limit. *J. Phys. A : Math. Gen.*, **29**:1155, 1996.
- [Kle95] H. Kleinert. *Path integrals in quantum mechanics, statistics and polymer physics*. World Scientific, 1995.

- [LBT97] A. Lehmani, O. Bernard, and P. Turq. Transport of ions and solvent in confined media. *J. Stat. Phys.*, **89**:379, 1997.
- [LE85] L.D. Landau and Lifshitz. E.M. *Course of theoretical physics. Electrodynamics of Continuous Media*, volume 8. Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [LG97] A.E. Larsen and D.G. Grier. Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites. *Nature*, **385**:230, 1997.
- [LL72] E. Lieb and J.L. Lebowitz. The constitution of matter : Existence of thermodynamics for systems composed of electrons and nuclei. *Adv. Math.*, **9**:316, 1972.
- [LN75] E. Lieb and H. Narnhofer. *J. Stat. Phys*, **12**:291, 1975.
- [Mar88] Ph. Martin. Sum rules in charges fluids. *Review of Modern Physics*, **60**:1075, 1988.
- [Mee58] E. Meeron. Theory of potentials of average force and radial distribution functions in ionic solutions. *J. Chem. Phys.*, **28**:630, 1958.
- [Mes58] A. Messiah. *Quantum mechanics*. Wiley, New-York, 1958.
- [OS34] L. Onsager and N.T. Samaras. The surface tension of Debye-hückel electrolytes. *J. Chem. Phys.*, **2**:528–536, 1934.
- [RBR85] V. Russier, J.P. Badiali, and M.L. Rosinberg. *J. Phys.C : Solid State Phys*, **18**:707, 1985.
- [Sim69] B. Simon. *Functionnal Integration and Quantum Physics*. Academic, New York, 1969.
- [ŠJ00] L. Šamaj and B. Jancovici. Surface tension of a metal-electrolyte boundary : exactly solvable model. *à paraître*, 2000.
- [Tot81] H. Totsuji. *J. Chem. Phys.*, **75**:871, 1981.
- [UI79] A.S. Usenko and Yakimenko I.P. Interaction energy of stationary charges in a bounded plasma. *Sov. Techn. Phys. Lett.*, **5**:549, 1979.
- [Zwi89] D. Zwillinger. *Handbook of differential equations*. Academic Press, 1989.

Cette thèse concerne l'étude analytique des propriétés statistiques d'équilibre (telles que les profils de densité et fonctions de corrélation) des fluides coulombiens classiques et quantiques au voisinage d'une paroi : celle-ci est impénétrable, contraignant les interactions effectives, et peut présenter des propriétés électrostatiques de réponse (de type diélectrique, avec des charges images) et/ou d'influence (avec une différence de potentiel appliquée entre deux plaques).

Pour les systèmes classiques, le traitement statistique est mené en utilisant des développements en graphes de Mayer rendus convergents à la limite thermodynamique grâce à des resommations partielles : cette technique introduit en fait systématiquement l'effet d'écran. On est alors amené à résoudre une équation de Debye-Hückel inhomogène. Dans la limite de faible couplage, considérant les éventuelles divergences à courte distance et longue portée de l'interaction d'une particule avec la paroi, nous exhibons le comportement des systèmes chargés soumis à un champ électrostatique extérieur. Nous apportons des éléments d'explication de l'attraction observée expérimentalement entre deux charges de même signe en solution au voisinage d'une paroi.

Pour les systèmes quantiques, un formalisme basé sur l'intégrale de chemin et inspiré des développements classiques permet de traiter la statistique et la dynamique quantiques des particules. Dans le cadre des plasmas faiblement dégénérés et faiblement couplés, nous obtenons les expressions des profils de densité et de la décroissance algébrique des corrélations le long d'une paroi sans propriété électrostatique. Nous montrons que l'effet d'annulation des fonctions d'onde sur la paroi peut se manifester assez profondément sur quelques longueurs d'écran classiques loin de la paroi.

We study the equilibrium statistical properties (such as density profiles and correlations) of classical and quantum Coulomb fluids near a wall : the latter is impenetrable, compelling effective interactions, and may have electrostatic properties such as dielectric response (with image charges) and/or influence (with a given potential drop between two conducting plates).

For classical systems, statistics is dealt with by Mayer expansions, which are made convergent in the thermodynamic limit thanks to partial resummations introducing the screening effect in a systematic way. Thus we have to handle a Debye-Hückel inhomogeneous equation. In the weak-coupling limit, considering properly the possible short distance divergence of the interaction between a particle and the wall, we exhibit the response of charged systems to an external electrostatic field. The results may explain the effective attraction observed for like-charge particles near a wall.

For quantum systems, quantum statistics and dynamics are taken into account in a formalism based on path integral and Mayer expansions. The density profiles and correlations are derived for a weakly-degenerated and weakly-coupled plasma near a wall without electrostatic properties. The quantum properties linked to the vanishing of wave functions on the wall appear to be appreciable far away from the wall, over a few classical screening lengths.